

**EFFECTO DEL DOPAJE CON CROMO EN LAS PROPIEDADES ELÉCTRICAS Y
MAGNÉTICAS DE MUESTRAS POLICRISTALINAS DE KNbO_3**



HARRISON JAVIER MORENO CASTRO

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN
MAESTRÍA EN INGENIERÍA FÍSICA
POPAYÁN
2023**

**EFFECTO DEL DOPAJE CON CROMO EN LAS PROPIEDADES ELÉCTRICAS Y
MAGNÉTICAS DE MUESTRAS POLICRISTALINAS DE KNbO_3**

Trabajo de Grado presentado como requisito parcial para optar al título de Magíster en
Ingeniería Física

HARRISON JAVIER MORENO CASTRO

Dr. GILBERTO BOLAÑOS PANTOJA

Director

Laboratorio de Física de Bajas Temperaturas FISBATEM

Msc. JAIRO ALEXANDER ASTUDILLO LAGOS

Codirector

Laboratorio de Física de Bajas Temperaturas FISBATEM

UNIVERSIDAD DEL CAUCA

FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN

PROGRAMA DE MAESTRÍA EN INGENIERÍA FÍSICA

POPAYÁN

2023

Nota de Aceptación

Director-----

DOCTOR GILBERTO BOLAÑOS P.

Codirector-----

MSC. JAIRO ALEXANDER ASTUDILLO L.

Jurado-----

DOCTORA ALEJANDRA GUERRERO P.

Jurado-----

DOCTOR JORGE LUIS IZQUIERDO N

Fecha de Sustentación: Popayán, 23 de febrero 2023

RESUMEN

En este trabajo de investigación se sintetizó el material policristalino $\text{KNb}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ ($x = 0.00, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04$ y 0.05) por el método de reacción de estado sólido a partir de óxidos precursores de alta pureza tales como: K_2CO_3 (99.997%), Nb_2O_5 (99.9985%) y Co_3O_4 (99.97%). Estos compuestos fueron macerados durante 2 h en un mortero de ágata según la relación estequiométrica para cada concentración y sometidos a un tratamiento térmico con rampas de calentamiento y enfriamiento de $3\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, hasta alcanzar y mantenerse a temperaturas de $600\text{ }^\circ\text{C}$ por 4 h y $900\text{ }^\circ\text{C}$ por 6 h. Durante el proceso de fabricación para obtener muestras en pastillas, se utilizó un troquel de 5 mm de diámetro, se aplicó durante 1 min presiones de 3 Ton para cada pastilla y posteriormente fueron sometidas a un nuevo proceso térmico que favoreciera las características mecánicas de cada muestra. La caracterización estructural del material policristalino se realizó por difracción de rayos X (DRX), con el fin de corroborar la estructura y fase cristalina del material sintetizado. Para las composiciones de $x = 0.00, 0.01, 0.02$ y 0.03 se encontró una única fase, pero para $x = 0.04$ y 0.05 se presentó una fase secundaria. Por otro lado, los DRX fueron utilizados para obtener los parámetros de red a partir del refinamiento Rietveld. La morfología y composición química se analizaron por medio de microscopía electrónica de barrido. Las propiedades eléctricas se estudiaron mediante medidas de Polarización Eléctrica en función del Campo Eléctrico aplicado. Las medidas de magnetización en función del Campo Magnético revelan el carácter paramagnético del KNbO_3 y la aparición de un débil ferromagnetismo en las muestras dopadas. Teniendo en cuenta los resultados, los niveles de dopaje superiores a $x = 0.04$ no mejoran el ferromagnetismo en el material dopado y probablemente el límite de solubilidad de los iones de cromo en esta red cristalina es inferior a esta concentración. Por último, se realizaron medidas de Polarización Eléctrica en función del Campo magnético a temperatura ambiente, con campos eléctricos de hasta $25\text{ kV}/\text{cm}$, frecuencia de 100 Hz y variaciones de campo magnético estáticos de $0.2, 0.4, 0.6$ y 0.8 T . La mayor fuerza de acople magnetoeléctrico directo se encontró en $x = 0.03$ con un valor de 15.2% aproximadamente.

Contenido

Lista de Figuras	I
Lista de Tablas	IV
INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO 1	3
CONCEPTOS GENERALES	3
1.1. ESTRUCTURA TIPO PEROVSKITA	3
1.2. FERROELECTRICIDAD	5
1.2.1. Transiciones de Fase	6
1.2.2. Clasificación de Materiales Ferroeléctricos	7
1.2.3. Curva de Histéresis Ferroeléctrica	9
1.2.4. Dominios Ferroeléctricos	10
1.3. MAGNETISMO.....	11
1.3.1. Origen del Momento Magnético	11
1.3.2. Tipos de Magnetismo	12
1.3.3. Diamagnetismo y Paramagnetismo	13
1.3.3.1. Teoría Clásica del Paramagnetismo	15
1.3.3.2. Teoría Cuántica del Paramagnetismo.....	18
1.3.4. Ferromagnetismo.....	19
1.3.5. Curva de Histéresis Magnética.....	21
1.3.6. Antiferromagnetismo	22
1.4. MATERIALES MULTIFERROICOS.....	26
1.4.1. Clasificación de los Materiales Multiferroicos.....	29
1.4.2. Mecanismos que Soportan la Multiferroicidad	30
1.4.2.1. Par Electrón Libre	30
1.4.2.2. Ferroelectricidad Geométrica.....	31
1.4.2.3. Ordenamiento de Carga.....	32
1.4.2.4. Mecanismos Conducidos por Espín	33
1.5. EFECTO MAGNETOELÉCTRICO.....	34
CAPÍTULO 2	41
ESTADO DEL ARTE.....	41
CAPÍTULO 3	50
MÉTODO EXPERIMENTAL.....	50
3.1. SÍNTESIS.....	50

3.2.	CARACTERIZACIÓN	55
3.2.1.	Difracción de Rayos X	55
3.2.2.	Microscopia Electrónica de Barrido	56
3.2.3.	Polarización vs Campo Eléctrico ($H = 0$ y $H \neq 0$).....	58
3.2.4.	Magnetización vs Campo Magnético	60
CAPÍTULO 4.	63
RESULTADOS Y ANÁLISIS		63
4.1.	DIFRACCIÓN DE RAYOS X.....	63
4.2.	REFINAMIENTO RIETVELD	66
4.3.	MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO	69
4.4.	CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA	71
4.6.	CARACTERIZACIÓN MAGNÉTICA	76
4.7.	EFFECTO MAGNETOELÉCTRICO.....	80
CAPÍTULO 5.	88
CONCLUSIONES		88
APÉNDICE		90
A.1.	Publicaciones.....	90
A.2.	Trabajos Futuros.....	90

Lista de Figuras

Lista de Figuras.....	I
Figura 1.1: Estructura perovskita ideal ABO_3 . (a) Celda unitaria [1] y (b) Octaedros de oxígeno [3].....	4
Figura 1.2: Octaedros de oxígeno. (a) Sin inclinación, (b) en fase inclinada y (c) en antifase inclinada.	5
Figura 1.3: Transición de fase para un dieléctrico.	6
Figura 1.4: Transiciones de fase para el $KNbO_3$ [8].....	7
Figura 1.5: Cambios de simetría en el $KNbO_3$ [8]. Las flechas negras denotan la dirección de la polarización espontánea.....	8
Figura 1.6: Curva de histéresis ferroeléctrica.	9
Figura 1.7: Paredes de dominio ferroeléctrico en un cristal cúbico [7].....	10
Figura 1.8: Momento magnético asociado con (a) orbital del electrón y (b) rotación del electrón [12].....	12
Figura 1.9: Configuración con y sin campo magnético externo para un material (a) diamagnético y (b) paramagnético [12].....	14
Figura 1.10: Variación de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura en diamagnéticos y paramagnéticos [13].	17
Figura 1.11: Cuantización del espacio (a) clásico, (b) y (c) dos formas cuánticas [13].	18
Figura 1.12: Proceso de magnetización en el ferromagnetismo [16].	20
Figura 1.13: Curvas de magnetización, susceptibilidad e inverso de la susceptibilidad en función de la temperatura, por debajo y por arriba de la temperatura de Curie [13].	20
Figura 1.14: Curva de histéresis magnética [12].	22
Figura 1.15: Susceptibilidad e inverso de la susceptibilidad en función de la temperatura para un material antiferromagnético[13] (izquierda). Representación esquemática de momentos magnéticos de espín antiparalelos en el compuesto MnO antiferromagnético [12] (derecha).....	22
Figura 1.16: Temperatura de bloqueo.	24
Figura 1.17: Las curvas de magnetización (gráficos de magnetización M en función al campo aplicado H) para materiales paramagnéticos, ferromagnéticos y superparamagnéticos (cuando $T > T_B$).	26

<i>Figura: 1.18: Coercitividad (H_c) y el tamaño de las nanopartículas.....</i>	<i>26</i>
<i>Figura 1.19: Representación esquemática sobre la conmutación de dominios y ciclos de histéresis de los cuatro ferríticos primarios [20]......</i>	<i>27</i>
<i>Figura 1.20: Coexistencia y acoplamiento de diferentes órdenes ferríticos [22]......</i>	<i>28</i>
<i>Figura 1.21: Tipos de Multiferroicidad en una misma fase [24]......</i>	<i>30</i>
<i>Figura 1.22: (a) mecanismo microscópico para la obtención en una misma fase de ferroelectricidad y magnetismo a partir de iones d^0 (círculos verdes) y d^n (círculos rojos), respectivamente. Las zonas amarillas son los octaedros de oxígeno. (b) ordenamiento par electrón libre en el BiFeO_3 [29].</i>	<i>31</i>
<i>Figura 1.23: Mecanismo geométrico para obtención de la polarización en YMnO_3 [29].</i>	<i>32</i>
<i>Figura 1.24: Ordenamiento de carga en LuFe_2O_4 [36]......</i>	<i>33</i>
<i>Figura 1.25: Rompimiento de simetría de inversión por (a) colineal y (b) no colineal orden magnético y su posible dirección de polarización [37].</i>	<i>33</i>
<i>Figura 1.26: P vs E con $H = 0$ y $H = 2.5 \text{ KOe}$ de nanocomposita de ferrita de níquel y titanato de bario [44].</i>	<i>36</i>
<i>Figura 3.1: Balanza, mortero de ágata y porta muestra de alúmina.....</i>	<i>51</i>
<i>Figura 3.2: Horno tubular con muestra.....</i>	<i>52</i>
<i>Figura 3.3: Perfil térmico para la síntesis de $\text{KNb}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ en polvo.</i>	<i>52</i>
<i>Figura 3.4: (a) Molienda de polvos con primer tratamiento térmico, (b) Prensa hidráulica y troquel, (c) pastillas de $\text{KNb}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ y (d) pastillas en horno.....</i>	<i>53</i>
<i>Figura 3.5: Perfil térmico para la sinterización del material el bloque de $\text{KNb}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$.</i>	<i>54</i>
<i>Figura 3.6: pastillas sinterizadas de $\text{KNb}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$.....</i>	<i>54</i>
<i>Figura 3.7: Reflexión de Bragg [4]......</i>	<i>55</i>
<i>Figura 3.8: Difractómetro de Rayos X.....</i>	<i>56</i>
<i>Figura 3.9: Señales generadas por la incidencia de un haz de electrones en MEB.</i>	<i>57</i>
<i>Figura 3.10: Microscopio electrónico de barrido.</i>	<i>57</i>
<i>Figura 3.11: Circuito Sawyer-Tower.....</i>	<i>58</i>
<i>Figura 3.12: Montaje experimental para la medida de Polarización vs Campo eléctrico con o sin campo magnético externo, portamuestra y esquema.</i>	<i>59</i>
<i>Figura 3.13: Equipo de caracterización eléctrica y magnetoeléctrica.....</i>	<i>59</i>
<i>Figura 3.14: Esquema del funcionamiento de magnetómetro de muestra vibrante.</i>	<i>60</i>
<i>Figura 3.15: Magnetómetro de muestra vibrante.</i>	<i>61</i>

<i>Figura 4.1: DRX para las muestras policristalinas de $\text{KNb}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$.</i>	64
<i>Figura 4.2: Identificación de fases cristalinas por medio del software Match 3!. (a) $\text{KNb}_{0.97}\text{Cr}_{0.03}\text{O}_3$ y (b) $\text{KNb}_{0.95}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_3$.</i>	65
<i>Figura 4.3: Refinamiento Rietveld para las muestras policristalinas de $\text{KNb}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$: (a) $x = 0.00$, (b) 0.01, (c) 0.02, (d) 0.03 y (e) 0.04.</i>	68
<i>Figura 4.4: MEB de muestras policristalinas de $\text{KNb}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$. (a) $x = 0.00$, (b) 0.03 y (c) 0.05.</i>	69
<i>Figura 4.5: (a) Identificación de las partículas claramente definidas de las muestras policristalinas de KNbO_3. (b) Ajuste de la imagen en brillo y contraste.</i>	70
<i>Figura 4.6: (Izquierda) Medida de diámetro de la muestra de KNbO_3. (Derecha) Ampliación de la imagen en una región.</i>	70
<i>Figura 4.7: Histogramas para el diámetro y área de las partículas de $\text{KNb}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$. (a y b) $x = 0.00$, (c y d) 0.03 y (e y f) 0.05.</i>	71
<i>Figura 4.8: Curvas de Polarización vs. Campo eléctrico del sistema $\text{KNb}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$. (a) $x = 0.00$, (b) 0.01, (c) 0.02, (d) 0.03 (e) 0.04 y (f) 0.05.</i>	73
<i>Figura 4. 9: (a) P vs. E $\text{KNb}_{0.97}\text{Cr}_{0.03}\text{O}_3$, (b) P_s vs. E, (c) $2P_r$ vs. E y (d) $+E_c$ vs. E, para $\text{KNb}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ ($x = 0.00, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04$ y 0.05)</i>	76
<i>Figura 4. 10: Magnetización vs. Campo magnético de la muestra KNbO_3 a temperatura ambiente.</i>	77
<i>Figura 4.11: Medidas de Magnetización en función del Campo magnético para las muestras $\text{KNb}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ ($x = 0.00, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04$ y 0.05) a temperatura ambiente.</i>	78
<i>Figura 4.12: Medidas de Magnetización en función del Campo magnético para las muestras $\text{KNb}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ ($x = 0.00, 0.01, 0.02, 0.04$ y 0.05) a temperatura ambiente</i>	78
<i>Figura 4.13: Medidas de Magnetización en función del Campo magnético para las muestras $\text{KNb}_{0.97}\text{Cr}_{0.03}\text{O}_3$ a temperatura ambiente con el ajuste de Langevin.</i>	80
<i>Figura 4.14: Medidas de Polarización eléctrica vs Campo Eléctrico con diferentes campos magnéticos estáticos aplicados a las muestras policristalinas $\text{KNb}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ ($x = 0.00, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04$ y 0.05)</i>	81
<i>Figura 4.15: Variación del acople magnetoeléctrico por campos magnéticos externos de muestras $\text{KNb}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$.</i>	84

Lista de Tablas

<i>Tabla 1. Momentos atómicos de Hierro, Cobalto y Níquel.....</i>	<i>21</i>
<i>Tabla 2. Cantidades de reactivo para el producto $\text{KNb}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$</i>	<i>50</i>
<i>Tabla 3. Parámetros estructurales y factor R de muestras policristalinas de $\text{KNb}_x\text{Cr}_{1-x}\text{O}_3$</i>	<i>67</i>
<i>Tabla 4. Valores característicos de las curvas de histéresis de KNbO_3 dopado con Cr.</i>	<i>74</i>
<i>Tabla 5. Valores de P_s, P_r, E_c y la fuerza MED, obtenidos de medidas P Vs. E ($H \geq 0$)</i>	<i>82</i>

INTRODUCCIÓN

La investigación en ciencia de materiales y física básica ha generado un alto impacto en la sociedad científica y académica durante las últimas tres décadas, son los materiales multiferroicos los que han generado mayor interés, los cuales combinan como mínimo dos de los órdenes ferroicos primarios, tales como: ferroelectricidad, magnetismo (ferro, antiferro y ferrimagnetismo), ferroelasticidad y ferrotoroidicidad. La combinación de diferentes propiedades físicas en una misma fase cristalina se ha convertido en uno de los objetivos más importantes en cuanto a desarrollo de nuevos dispositivos se refiere, se tienen grandes expectativas en ciencia y tecnología por su posible aplicación. Esta búsqueda ha diversificado tanto la ciencia fundamental por investigaciones desarrolladas en diferentes materiales como la posible obtención de dispositivos electrónicos con múltiples funciones. Sus interesantes propiedades sujetas al desarrollo significativo de sus bases teóricas y experimentales hacen de estos materiales promisorios por excelencia. Teniendo en cuenta los diferentes trabajos desarrollados hasta la actualidad, se haría posible que un bit magnético pueda complementarse con un bit eléctrico para establecer un elemento de memoria de cuatro estados. De esta manera los multiferroicos podrían conducir a tecnologías de almacenamiento de datos más rápido, pequeño y de mayor eficiencia energética. Es necesario tener en cuenta que, en los casos en los que se ha presentado un acoplamiento entre la ferroelectricidad y el ferromagnetismo, llamado efecto magnetoeléctrico (ME), podría permitir la implementación de nuevas funcionalidades que no están presentes en ninguno de los estados por sí solo, como el control de las propiedades magnéticas por campos eléctricos y las propiedades ferroeléctricas por campos magnéticos. El material multiferroico con acople ME es conocido como multiferroico-magnetoeléctrico, cabe aclarar que un material multiferroico no es necesariamente magnetoeléctrico y viceversa. Además, se han encontrado muy pocos materiales con este comportamiento a temperatura ambiente.

Este proyecto investigativo tuvo como reto sintetizar un material ferroeléctrico libre de plomo llamado niobato de potasio (KNbO_3) y doparlo con iones magnéticos de *Cr* para estudiar sus propiedades estructurales, morfológicas, eléctricas, magnéticas y magnetoeléctricas a temperatura ambiente. Esta idea nació con base en los estudios realizados en los Semiconductores Magnéticamente Diluidos (DMS por sus siglas en

inglés) y por el trabajo de investigación desarrollado por el magister Jairo Alexander Astudillo Lagos cuyo artículo fue tomado como referencia.

Los resultados evidenciados en esta investigación son de gran relevancia, ya que el dopaje con cromo en las muestras de KNbO_3 modificó las propiedades físicas estudiadas respecto a las muestras sin dopar. De gran impacto en la comunidad científica y académica debido a la obtención de un material ferroeléctrico, ferromagnético y con acople ME a temperatura ambiente.

CAPÍTULO 1

CONCEPTOS GENERALES

En este capítulo se darán a conocer los principales conceptos generales relacionados con el tema de investigación. Se pondrá en contexto a los lectores dando a conocer conceptos como la estructura cristalina tipo perovskita, fundamentos en propiedades magnéticas, magnetoeléctricas como: ferroelectricidad, ferromagnetismo, multiferroicidad y el acople magnetoeléctrico que son de gran utilidad cuando se analizan los resultados obtenidos y por lo tanto las conclusiones del proceso de investigación.

1.1. ESTRUCTURA TIPO PEROVSKITA

La familia de materiales tipo perovskita es de las más importantes en términos tecnológicos, ya que poseen propiedades físicas tales como: piroelectricidad, piezoelectricidad, efectos electro-ópticos lineales y no lineales, dieléctricas y superconductividad [1]. El nombre de perovskita se le atribuye al mineralogista ruso Count Lev Aleksevich von Perovski (1792 - 1856). Estas estructuras cristalinas refieren a una larga familia de cristales cerámicos basados en el material CaTiO_3 ; tienen estequiometría ABO_3 y su estructura es cúbica centrada en las caras (FCC, por sus siglas en inglés) de aniones de O^{2-} . El catión B es un metal de transición coordinado octaédricamente por los aniones de O^{2-} y el catión A puede ser un metal alcalinotérreo o tierra rara que ocupa las aristas de la celda unitaria como se observa en la figura 1.1 (a).

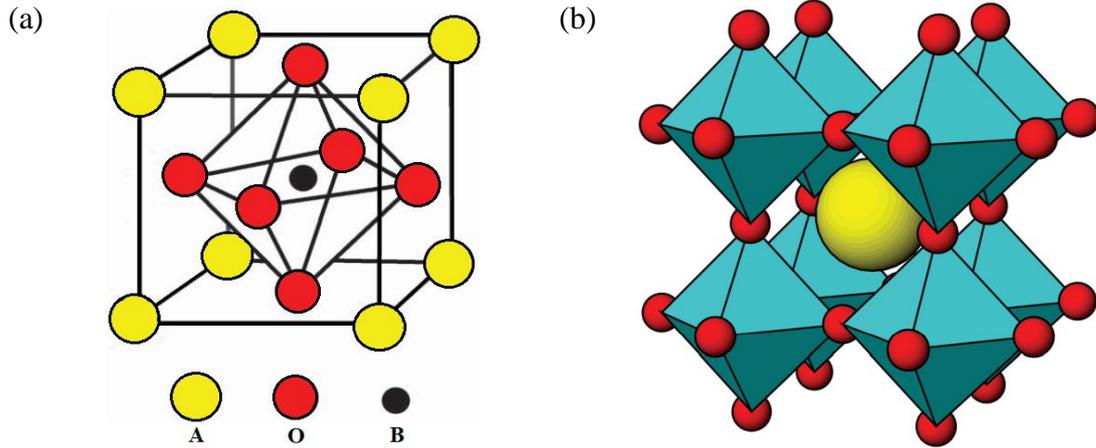


Figura 1.1: Estructura perovskita ideal ABO₃. (a) Celda unitaria [1] y (b) Octaedros de oxígeno [3].

Desde otra perspectiva, se observa en la figura 1.1 (b) el esqueleto de los ocho octaedros formados por los aniones O⁻² que están unidos por los vértices y encierran al catión A el cual tiene coordinación 12. Las perovskitas se muestran con estructura cúbica ($a = b = c$), sin embargo, son más comunes las tetragonales ($a = b \neq c$) y ortorrómbicas ($a \neq b \neq c$) debido a las distorsiones de inclinación de los octaedros de oxígeno o distorsiones Jahn-Teller [2].

El factor de tolerancia ideado por Goldschmidt para la perovskita ideal ABO₃, ésta dado por la ecuación 1.1:

$$\tau = \frac{r_A + r_o}{\sqrt{2}(r_B + r_o)} \quad (1.1)$$

r_A , r_B y r_o son los radios de los elementos iónicos en la posición A, B y O. Los valores de τ deben estar cerca de 1 para que la perovskita se forme, por ejemplo, a temperatura ambiente el BaZrO₃ con $\tau = 1.01$ y SrTiO₃ con $\tau = 1$ son cúbicos, el SrZrO₃ con $\tau = 0.94$ y el CaTiO₃ con $\tau = 0.97$ son ortorrómbicos; a diferencia del MgTiO₃ que tiene un $\tau = 0.81$ y adopta una estructura ilmenita [1]. Si τ es mayor o menor que uno es muy probable que la perovskita se forme con baja simetría o que se forme en otro tipo de estructura.

Para las perovskitas las distorsiones pueden ser por el desplazamiento de los cationes de su posición de equilibrio, distorsión de los octaedros BO₆ debido a la presencia de un ion tipo Jahn Teller o por el giro cooperativo de los octaedros BO₆ debido a un tamaño demasiado pequeño del catión A [4, 5]. Estos giros dependen de la configuración de

mínima energía; en la figura 1.2 se observa los octaedros de oxígeno sin inclinación, en fase inclinada y anti fase inclinada.

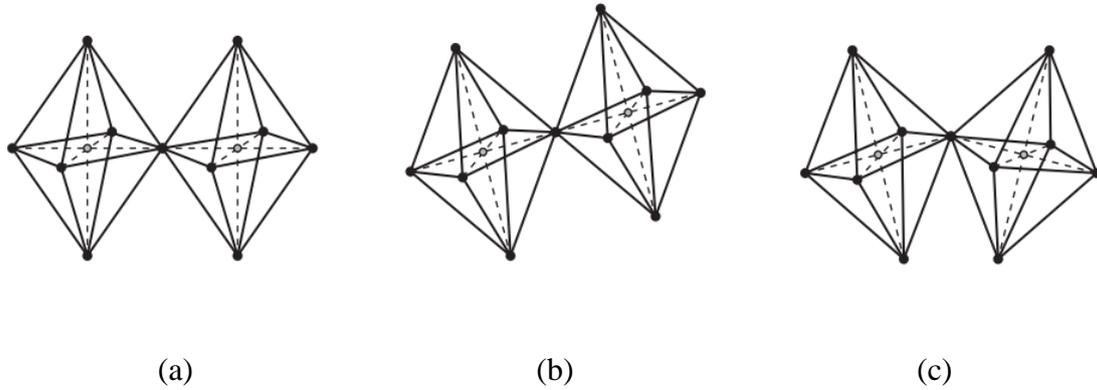


Figura 1.2: Octaedros de oxígeno. (a) Sin inclinación, (b) en fase inclinada y (c) en antifase inclinada.

El parámetro de red para una perovskita ideal está determinado por la ecuación 1.2.

$$a_{pred} = \frac{r_A + r_o}{\sqrt{2}} + (r_B + r_o) \quad (1.2)$$

Este parámetro de red arroja un valor un poco mayor que los encontrados experimentalmente, por lo que se han reportado diferentes ecuaciones empíricas con el fin de predecir el parámetro de red a partir de los radios iónicos y factor de tolerancia.

$$a_{pred} = 0.6742 + 0.49533(r_A + r_o) + 1.2856 (r_B + r_o) \quad (1.3)$$

La ecuación 1.3 es una de las aproximaciones para encontrar la constante de red de una estructura perovskita [6].

1.2. FERROELECTRICIDAD

El estudio de los materiales ferroeléctricos comienza con los monocristales de sal Rochelle en 1921, seguido de la divulgación del cerámico policristalino titanato de bario (BaTiO_3) a principios de 1940, titanato zirconato de plomo (PZT) a mediados de 1950 y posteriormente una avalancha de nuevos materiales y desarrollos tecnológicos que han tenido cabida en el comercio y la industria. Ente las diferentes aplicaciones de este tipo de materiales tenemos: condensadores de alta constante dieléctrica, transductores ultrasónicos y de sonar piezoeléctricos, filtros de radio y comunicación, dispositivos de

vigilancia de seguridad piroeléctrica, transductores de diagnóstico médico, tweeters estéreo, zumbadores, encendedores de gas, sensores e interruptores de coeficiente de temperatura positivo (PTC), motores ultrasónicos, electroválvulas de luz óptica, condensadores y memorias de película delgada FE [7].

1.2.1. Transiciones de Fase

Los materiales ferroeléctricos presentan polarización espontánea en ausencia de un campo eléctrico por debajo de una temperatura específica (denominada temperatura de Curie, T_c). Este fenómeno puede ser atribuido a la distorsión de la red cristalina, giros de los octaedros en la perovskita y tamaño de los cationes involucrados. Para $T < T_c$ (estado ferroeléctrico) la simetría en la estructura es menor en comparación con $T > T_c$ (estado paraeléctrico), es decir, T_c es una transición que se da a partir de un efecto térmico (calor específico anómalo o calor latente), lo que favorece la formación de dipolos y en consecuencia un momento dipolar neto. Para el estado paraeléctrico la permitividad dieléctrica se comporta según la ley de Curie-Weiss; ecuación 1.4:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{C}{T - T_c} \approx \frac{C}{T - T_c} \quad (1.4)$$

En la cual ε_0 es la permitividad en el vacío, C es la constante de Curie (alrededor de 10^3 y 10^5 K) y T_c es la temperatura de Curie. La constante dieléctrica aumenta a medida que aumenta la temperatura, hasta alcanzar un máximo (T_c) y cae según la ley de Curie-Weiss como se muestra en la figura 1.3. En ferroeléctricos típicos, la polarización espontánea disminuye a medida que la temperatura aumenta y desaparece de forma continua o discontinuamente en T_c .

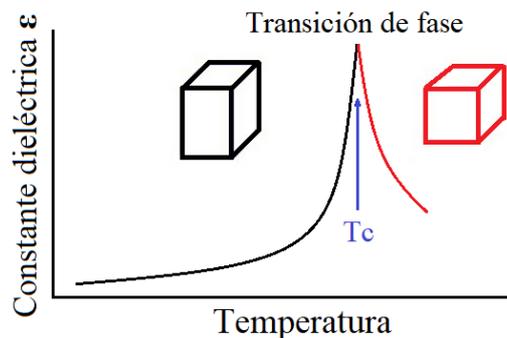


Figura 1.3: Transición de fase para un dieléctrico.

Para esta investigación es importante saber que el KNbO_3 exhibe varias transiciones de fase conocidas, concretamente de cúbica a tetragonal a $425\text{ }^\circ\text{C}$ ($\sim 700\text{ K}$), tetragonal a ortorrómbica a 225 ($\sim 500\text{ K}$) y finalmente de ortorrómbica a romboédrica a $-10\text{ }^\circ\text{C}$ ($\sim 260\text{ K}$) [8], [9], ver figura 1.4.

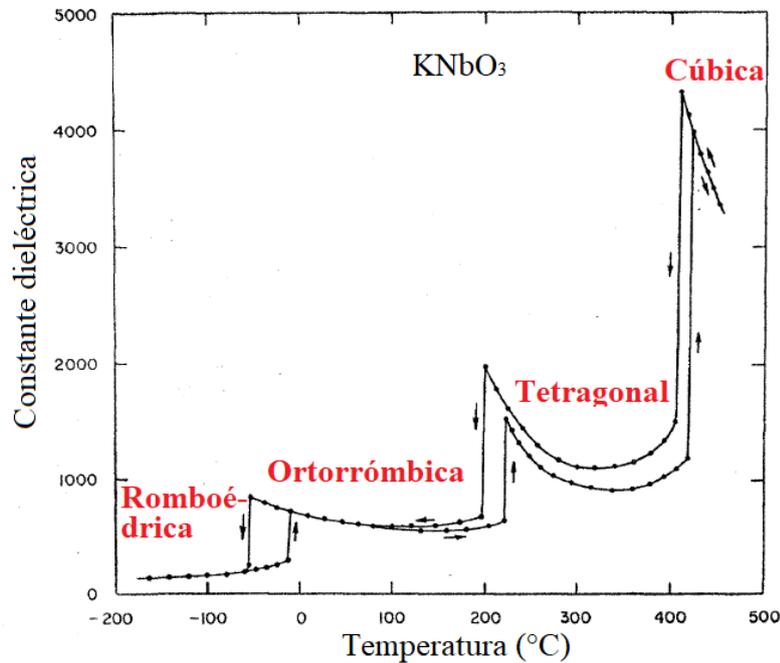


Figura 1.4: Transiciones de fase para el KNbO_3 [8].

En la figura 1.4, a temperatura ambiente la fase del KNbO_3 es ortorrómbica y aproximadamente en $435\text{ }^\circ\text{C}$ (T_c) es cúbica; es particular que en esta temperatura T_c además de existir un cambio de estructura se presenta un cambio en la propiedad eléctrica del material, es decir, la transición de fase de ferroeléctrico a paraeléctrico.

1.2.2. Clasificación de Materiales Ferroeléctricos

Los materiales ferroeléctricos han sido clasificados en cuatro grandes grupos según su estructura, los cuales son: octaedros de oxígeno que comparten sus esquinas, compuestos que contienen radicales unidos a hidrógeno, polímeros orgánicos y compuestos cerámicos-polímeros [7].

Las estructuras que tienen octaedros de oxígeno que comparten sus esquinas (estructura perovskita) son un sistema iónico que alcanzan posiciones de equilibrio por encima de T_c donde no existe un momento dipolar neto presente. Sin embargo, por debajo de T_c algunos iones estarán desplazados con relación a su posición inicial, introduciendo un

estado polar. Es decir, los iones A y B de la perovskita ABO_3 son desplazados de su centro geométrico con respecto a los iones O^{2-} dando lugar a una polarización neta. El sistema $KNbO_3$ es un ejemplo de este tipo de estructuras; con la variación de la temperatura en un determinado rango, el desplazamiento del ion Nb genera cambios en la estructura y por tanto cambios en la polarización espontánea como se observa en la figura 1.5. Los octaedros del oxígeno vibran casi como cuerpos rígidos alrededor de los átomos de K y Nb [10]; la anisotropía anómala del átomo de oxígeno significa que los desplazamientos cuadrados medios se han atribuido a las vibraciones octaédricas de oxígeno [7].

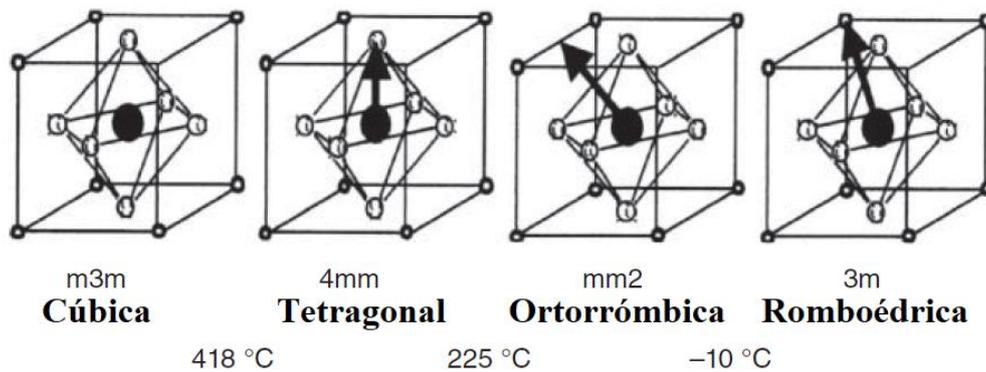


Figura 1.5: Cambios de simetría en el $KNbO_3$ [8]. Las flechas negras denotan la dirección de la polarización espontánea.

En los compuestos que contienen radicales unidos al hidrógeno o ferroeléctricos con transición orden-desorden, los átomos de hidrógeno saltan alrededor de múltiples configuraciones posibles por encima de T_c , de tal manera que no hay un momento dipolar neto. Por debajo de T_c los átomos de hidrógeno saltan alrededor de algún subconjunto ordenado de pozos de potencial de tal forma que un momento dipolar neto se produce en la celda unidad. Un ejemplo es el KH_2PO_4 .

Los polímeros orgánicos son un grupo de polímeros polares cristalinos que son ferroeléctricos, tienen una polarización eléctrica permanente la cual puede ser conmutada por un campo eléctrico externo. Una de las primeras cadenas poliméricas que fueron estudiadas y que presentaron este comportamiento ferroeléctrico fue el fluoruro de polivinilideno (PVDF).

Por último, se han estudiado compuestos cerámicos-polímeros que también presentan comportamiento ferroeléctrico. La idea de estos materiales consiste en generar una matriz orgánica polimérica rellena con un material cerámico. Un ejemplo de estos materiales son

películas gruesas de PVDF-PZT en una relación de 80 – 20 % en peso, respectivamente [11].

Existen otras clasificaciones más puntuales como el par electrón libre, ferroelectricidad geométrica, ordenamiento de carga y mecanismos conducidos por espín, los cuales serán discutidos en la sección 1.4.

1.2.3. Curva de Histéresis Ferroeléctrica

La curva característica de histéresis para la polarización en función del campo eléctrico (P vs E) para materiales ferroeléctricos es mostrada en la figura 1.6. La polarización eléctrica está definida como los momentos dipolares totales por unidad de volumen. Este comportamiento se presenta por debajo de la temperatura crítica ($T < T_c$) cuando se pretende polarizar el material a partir de un campo eléctrico variable.

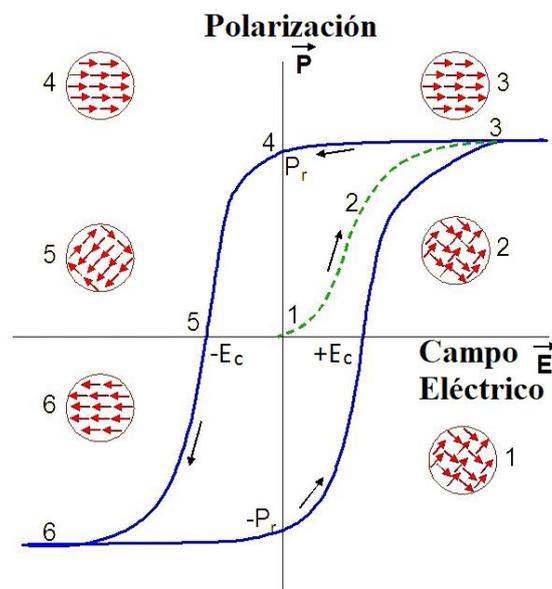


Figura 1.6: Curva de histéresis ferroeléctrica.

Cuando se incrementa el campo eléctrico externo partiendo desde cero (puntos 1, 2, 3 de la figura 1.6), los dipolos eléctricos en su gran mayoría se alinean, haciendo que la polarización sea máxima (polarización de saturación). Cuando el campo disminuye hasta cero la curva de polarización pasa del punto 3 al 4 tomando un valor de P_r (polarización remanente) en ausencia de campo. La dirección del campo eléctrico variable ahora aumenta negativamente pasando del punto 4 al 5 donde la polarización se hace cero en $-E_c$ (campo coercitivo). Sin embargo, si el campo eléctrico sigue en aumento se conseguirá una polarización de saturación negativa (punto 5 a 6). Posteriormente, si el

campo retorna a cero y aumenta positivamente alcanzará hasta una polarización remanente ($-P_r$) y a un campo coercitivo ($+E_c$).

1.2.4. Dominios Ferroeléctricos

Cuando el material cambia de su fase paraeléctrica ($T > T_c$) a ferroeléctrica ($T < T_c$) la polarización espontánea aparece en cualquier dirección cristalográfica ya que la probabilidad de polarizar en cualquier dirección es la misma, sin embargo, cuando se aplica un campo eléctrico o un esfuerzo mecánico sobre la muestra, este favorecerá una dirección específica. Estos ordenamientos se presentan por zonas donde la polarización esta uniformemente orientada y se denominan paredes de dominio ferroeléctrico, como se observa en la figura 1.7. En un monocristal la polarización neta es igual a cero.

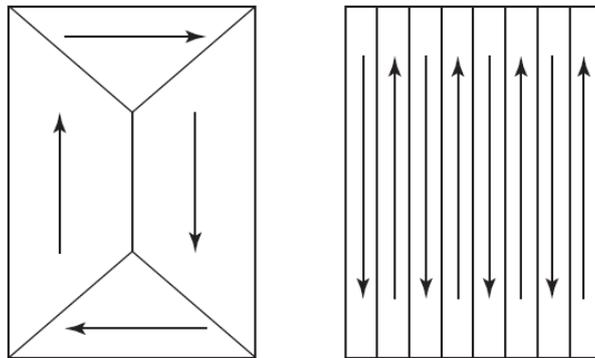


Figura 1.7: Paredes de dominio ferroeléctrico en un cristal cúbico [7].

En un material policristalino el ordenamiento de los dominios depende del tamaño de grano, es decir, si el tamaño de grano es $\ll 1 \mu\text{m}$ se encuentra un dominio por grano, pero si es mayor aparecen más dominios por grano [7]. La característica más relevante en estos materiales es la conmutación que pueden tener estos dominios ferroeléctricos a partir de un campo eléctrico variable. Para polarizar un material en una dirección determinada se puede lograr mediante el movimiento de la pared de dominio o mediante la nucleación y el crecimiento de nuevos dominios en esa dirección. Resultado de esta conmutación es la curva de histéresis ferroeléctrica de figura 1.6.

En la figura 1.6 se explica el proceso de histéresis así: (a) en el cristal hay igual número de dominios en direcciones opuestas dando como resultado una polarización neta igual a cero (1 y 2). (b) Si se aplica un campo eléctrico sobre alguno de los ejes cristalográficos los dominios más paralelos se alinean con mayor rapidez que los antiparalelos hasta el

punto de la saturación que es cuando los dominios apuntan hacia la dirección del campo (3 y 4). (c) Cuando el campo regresa a cero algunos dominios mantienen su orientación de modo que la polarización no regresa a cero existiendo una polarización remanente (4). (d) Cambiando la dirección del campo la polarización se hace cero en el campo coercitivo y comienza el ciclo de histéresis, pero en dirección opuesta.

1.3. MAGNETISMO

La magnetita (Fe_3O_4) fue el primer mineral magnético que fue conocido por el hombre hace 2500 años. Grandes depósitos de magnetita se encontraban en Magnesia del Meandro, ciudad antigua situada en el interior de la península de Anatolia, hoy la Turquía moderna; por esto el nombre de magnetismo. En esa época ya se sabía que el hierro al tener contacto con la magnetita se imantaba. Solo hasta finales de 1500 se publica el primer estudio científico sobre magnetismo, realizado por William Gilbert en su libro “On magnetism in 1600” donde se realizaron diferentes pruebas con imanes de hierro y se explicó fenómenos como la imanación del planeta tierra. Varios años más tarde Hans Oersted descubre que una corriente eléctrica genera un campo magnético y a partir de esto se fabrica el primer electroimán en 1825. De aquí se derivan una gran cantidad de estudios en nuevos materiales y diferentes aplicaciones enfocadas en diferentes áreas del conocimiento; es así como se han descubierto diferentes tipos de magnetismo.

1.3.1. Origen del Momento Magnético

Las propiedades macroscópicas son consecuencia de las interacciones intra-interatómica en un material. En el caso particular, las propiedades magnéticas se generan a partir de dos fuentes. El primero es el movimiento del electrón al girar alrededor del núcleo, que por la ley Ampere genera un campo magnético a lo largo del eje de rotación. El segundo es el momento de espín que se genera por el electrón al girar sobre su propio eje. En consecuencia, cada átomo se comportaría como un pequeño imán con orbital permanente y momento magnético de espín, como se observa en la figura 1.8.

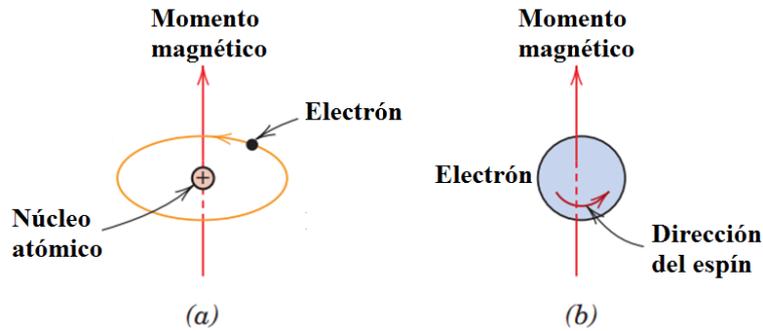


Figura 1.8: Momento magnético asociado con (a) orbital del electrón y (b) rotación del electrón [12].

El momento magnético fundamental es el magnetrón de Bohr (μ_B) que tiene valores según sus unidades de $9.27 \times 10^{-24} \text{ A m}^2$ y $0.927 \times 10^{-20} \text{ erg/Oe}$ en el sistema internacional y cgs, respectivamente. Para cada electrón en un átomo el momento magnético es $\pm\mu_B$ (signo positivo para el espín hacia arriba, signo negativo para el espín hacia abajo). Además, la contribución del momento magnético del orbital es igual a $m_l\mu_B$, siendo m_l el número cuántico magnético del electrón [12].

1.3.2. Tipos de Magnetismo

Existen cuatro tipos de magnetismo: diamagnetismo, paramagnetismo, ferromagnetismo, antiferromagnetismo y ferrimagnetismo. Esta clasificación se realiza a partir de los valores típicos de susceptibilidad (χ) y permeabilidad relativa (μ) a temperatura ambiente. Los materiales diamagnéticos ($\chi < 0$ y $\mu < 1$) son los gases nobles y metales nobles (Cu, Ag y Au), los materiales paramagnéticos ($\chi \geq 0$ y $\mu \geq 1$) son los metales alcalinos y metales de transición excepto el Fe, Co y Ni que son materiales ferromagnéticos ($\chi \gg 0$ y $\mu \gg 1$); además, los materiales ferrimagnéticos pueden formar aleaciones de materiales con diferentes momentos magnéticos. Por último, existen los materiales antiferromagnéticos que tienen susceptibilidad pequeña positiva, incluso en un principio fueron catalogados como materiales paramagnéticos, sin embargo, gracias a la teoría de Neel y campo molecular de Weiss se concluyó que estos materiales tienen estructura magnética diferente a los paramagnéticos.

Generalmente el campo magnético aplicado se designa con H y la inducción magnética o densidad de flujo magnético representada por B que simboliza la magnitud del campo magnético interno del material que es sometido a la fuerza de un campo externo H . Las unidades de B son teslas y tanto B como H son considerados vectores, caracterizados no

sólo por su magnitud, sino también por su dirección. En el vacío H y B se pueden relacionar así:

$$B = \mu_0 H \quad (1.5)$$

La permeabilidad en el vacío (μ_0) tiene un valor de $4\pi \times 10^{-7}$ Wb/Am. Existe una relación entre la permeabilidad del material y la del vacío, y está determinada por:

$$\mu_r = \frac{\mu}{\mu_0} \quad (1.6)$$

La permeabilidad o permeabilidad relativa (μ_r) de un material permite medir el grado en que el material puede ser magnetizado en presencia de un campo magnético externo. Para un sólido la densidad de flujo está determinada por:

$$B = \mu_0(H + M) \quad (1.7)$$

La magnetización (M) del sólido que está determinada por el momento magnético neto por unidad de volumen. En la ecuación 1.7 la presencia de un campo externo tiende a alinear los momentos magnéticos, contribuyendo al flujo magnético. La susceptibilidad magnética se puede definir como:

$$M = \chi H \quad (1.8)$$

Para materiales paramagnéticos y diamagnéticos B es función lineal de H ; según las ecuaciones 1.5, 1.6, 1.7 y 1.8, tenemos:

$$B = \mu_0(H + \chi H) = \mu_0(1 + \chi)H = \mu_0\mu_r H = \mu H \quad (1.9)$$

donde $\mu_r = 1 + \chi$, que es análogo a la constante dieléctrica ϵ mostrada en la sección 1.2. En la ecuación 1.9, χ y μ son cantidades escalares.

1.3.3. Diamagnetismo y Paramagnetismo

El diamagnetismo es la teoría que considera que el efecto de un campo externo aplicado en una sola órbita del electrón es reducir la corriente eficaz de la órbita, y así producir un momento magnético opuesto al campo aplicado, figura 1.9 (a). Este efecto se suma sobre todos los electrones en el átomo, y cada átomo se considera actuando de manera independiente de los otros. Para el diamagnetismo, el valor de μ_r es muy pequeño (entre 0 y 1) y el valor de la susceptibilidad χ es negativo. Las sustancias diamagnéticas por lo general son aquellas que tienen su octeto completo como los gases nobles monoatómicos

(He, Ne, Ar, etc) que en un átomo por lo general tienen su espín y momentos orbitales orientados de modo que en su conjunto no tenga ningún momento neto. En la mayoría de los gases poliatómicos (H_2 , N_2 , etc), el proceso de formación de la molécula por lo general conduce a capas electrónicas llenas produciendo un momento magnético neto por molécula. Esto igualmente explica el diamagnetismo en los sólidos iónicos como el NaCl, que al compartir los electrones el Na completa la capa en la molécula debido al enlace covalente. Elementos como en el diamante, Si y Ge son diamagnéticos [13].

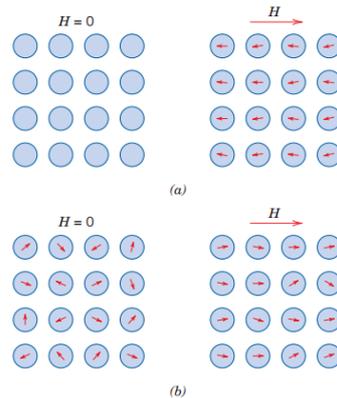


Figura 1.9: Configuración con y sin campo magnético externo para un material (a) diamagnético y (b) paramagnético [12].

En el paramagnetismo cada átomo posee un momento dipolar debido a la no anulación del espín del electrón y/o momentos magnéticos orbitales. Cuando los materiales paramagnéticos no están sometidos a un campo magnético externo sus momentos magnéticos están dispuestos aleatoriamente, de tal manera que su magnetización macroscópica neta es igual a cero. Así, en el momento en que el material sea expuesto a un campo magnético los dipolos atómicos son libres de girar, y el paramagnetismo se produce cuando se alinean preferentemente, por rotación, en la dirección del campo, ver figura 1.9 (b). Estos dipolos magnéticos no interactúan con sus dipolos vecinos, pero su alineación con el campo magnético externo dan lugar a una permeabilidad relativa que es mayor que la unidad, y a una susceptibilidad magnética relativamente pequeña pero positiva [12].

1.3.3.1. Teoría Clásica del Paramagnetismo

Los aspectos conceptuales de la teoría clásica y cuántica del paramagnetismo además de aportar al conocimiento de este tipo de materiales proporcionan la base para el entendimiento de la teoría de ferro y ferrimagnetismo. El detalle matemático de la teoría del paramagnetismo y ferromagnetismo se puede encontrar en el libro *Introduction to Magnetic Materials* (2 edición) escrito por B.D. Cullity y C.D. Graham.

El primer reporte encontrado en la literatura sobre una medida de susceptibilidad (χ) magnética fue realizado por Pierre Curie en 1895, donde encontró que χ era independiente de la temperatura para los diamagnéticos e inversamente proporcional a la temperatura absoluta para los paramagnéticos. De aquí la ley de Curie:

$$\chi = \frac{C}{T} \quad (1.9)$$

C es la constante de Curie del material. Diez años más tarde Langevin de forma cuantitativa explicó que en ausencia de un campo externo los momentos atómicos están orientados aleatoriamente anulándose entre sí, dando como resultado una magnetización igual a cero. Ahora, si se aplica un campo magnético externo los momentos atómicos tienden a alinearse de manera momentánea, pero la agitación térmica se opone a esta tendencia provocando que los momentos resulten al azar, dando como resultado la alineación parcial y la generación de una pequeña susceptibilidad positiva que disminuye con el aumento de la temperatura.

Si consideramos un volumen unitario de n átomos (cada uno con momento magnético μ) en presencia de un campo externo, cada momento atómico tiene una energía potencial (E_p) determinada por la ecuación 1.10:

$$E_p = -\mu H \cos\theta \quad (1.10)$$

En un estado de equilibrio a temperatura T , la probabilidad de un átomo en tener E_p es proporcional al factor de Boltzmann $e^{-E_p/KT}$. Mediante algunas operaciones matemáticas se obtiene la relación:

$$M = n\mu \left(\coth a - \frac{1}{a} \right) \quad (1.11)$$

donde $a = \mu H/KT$ y $n\mu$ es la magnetización máxima que puede tener el material.

$$\frac{M}{M_0} = \coth a - \frac{1}{a} \quad (1.12)$$

La expresión de la parte derecha de la ecuación es llamada función de Langevin $L(a)$ y se puede reescribir como una serie:

$$L(a) = \frac{a}{3} - \frac{a^3}{45} + \frac{2a^5}{945} - \dots \quad (1.13)$$

Para valores grandes de a la ecuación 1.13 tiende a 1, pero para valores pequeños de a tiende a una recta con pendiente de $1/3$. Con estos resultados la teoría de Langevin concluye:

- La saturación ocurrirá si $a(\mu H/KT)$ es lo suficientemente grande. Esto tiene sentido físico, porque valores grandes de H o bajas T , o ambas cosas, son necesarias para alinear todos los momentos magnéticos.
- Para pequeños valores de $a(\mu H/KT)$, la magnetización M varía linealmente con H , es decir, que $L(a) = \frac{a}{3}$. De la ecuación 1.12 y 1.13 tenemos:

$$M = \frac{n\mu a}{3} = \frac{n\mu^2 H}{3KT} \quad (1.14)$$

donde n es número de átomos por unidad de volumen, igual a $N\rho/A$, siendo N es el número de Avogadro, ρ densidad y A es el peso atómico. Teniendo en cuenta que $\chi = H/M$, esto nos conduce a la ley de Curie:

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{N\mu^2}{3AKT} = \frac{C}{T} \quad (1.15)$$

despejando de la ecuación 1.15 tenemos:

$$C = \frac{n\mu^2}{3AK} \quad (1.16)$$

Como se puede observar la teoría de Langevin del paramagnetismo conduce a la ley de Curie; los átomos o moléculas con momento magnético no interactúan entre sí, pero sí reaccionan a estímulos de un campo aplicado y agitación térmica. Muchos materiales paramagnéticos no cumplen a esta ley, pero sí una ley más general llamada ley de Curie-Weiss.

$$\chi = \frac{C}{T - \theta} \quad (1.17)$$

En 1907 Weiss propuso que los momentos elementales interactúan unos con otros y sugirió que esta interacción podría ser expresada en términos de un campo interno ficticio que surge con un campo aplicado H . Se cree que el campo molecular H_m es de alguna manera causado por la magnetización del material.

$$H_m = \gamma M \quad (1.18)$$

γ es la constante del campo molecular. El campo total (H_t) en el material es

$$H_t = H + H_m \quad (1.19)$$

Por la ley de Curie se tiene:

$$\frac{M}{\rho(H + \gamma M)} = \frac{C}{T} \quad (1.20)$$

De aquí:

$$\chi = \frac{M}{\rho H} = \frac{C}{T - \rho C \gamma} = \frac{C}{T - \theta} \quad (1.21)$$

Por consiguiente $\theta = \rho C \gamma$ y debe tener dimensiones de temperatura. La figura 1.10 muestra la variación de la susceptibilidad en función de la temperatura para un material diamagnético y/o paramagnético ilustrado en esta sección.

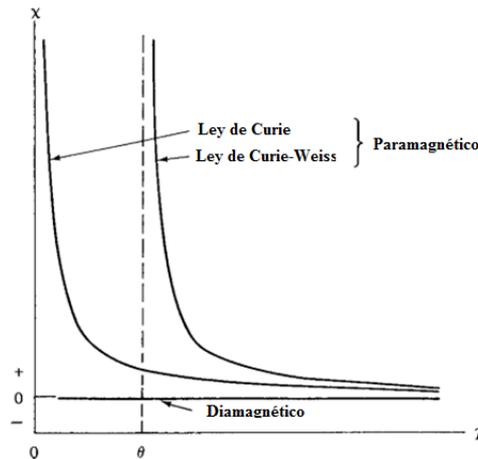


Figura 1.10: Variación de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura en diamagnéticos y paramagnéticos [13].

1.3.3.2. Teoría Cuántica del Paramagnetismo

La teoría cuántica mejora el aspecto cuantitativo entre la teoría y la experimentación. En la figura 1.11 podemos observar la diferencia que hay entre un sistema clásico y uno cuántico. Este último no es una variable continua, más bien cuando varía lo hace en cantidades discretas, véase el caso de los ángulos de (b) y (c).

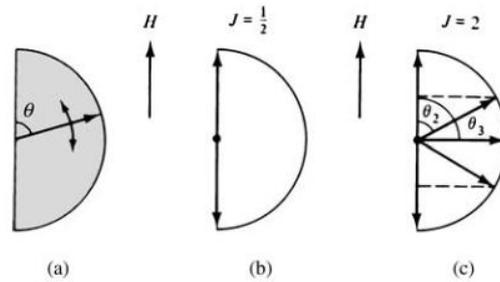


Figura 1.11: Cuantización del espacio (a) clásico, (b) y (c) dos formas cuánticas [13].

El momento magnético de un átomo en este caso lo llamaremos momento magnético efectivo (μ_{eff}). Está compuesto por: (1) la combinación vectorial del momento angular orbital resultante del átomo, que se caracteriza por el número cuántico L. (2) Del espín resultante de todos los electrones, descrito por el número cuántico S y (3) los momentos orbital y de espín del átomo se combinan para dar el momento angular total del átomo, descrito por el número cuántico J. Entonces, el momento magnético neto del átomo en términos de g y J es:

$$\mu_{\text{eff}} = \frac{eh}{4\pi mc} \sqrt{J(J+1)} = g\sqrt{J(J+1)} \mu_B \quad (1.22)$$

Donde g es el valor de división espectroscópico con $g = 1$ para el orbital y $g = 2$ para el espín, μ_B es el magnetrón de Bohr y J es el número cuántico de la combinación del momento orbital y de espín.

Después de un procedimiento matemático y teniendo en cuenta algunas consideraciones en la relación de magnetización y la magnetización de saturación, tenemos:

$$\frac{M}{M_0} = \frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{2J+1}{2J} a'\right) - \frac{1}{2J} \coth\frac{a'}{2J} \quad (1.23)$$

La función del lado derecho es llamada la función de Brillouin. Cuando $J = \infty$, la función se reduce a la función de Langevin.

$$\frac{M}{M_0} = \coth a' - \frac{1}{a'} \quad (1.24)$$

Si $J = 1/2$, el momento consiste en un espín por átomo. La función de Brillouin se reduce a:

$$\frac{M}{M_0} = \tanh (a') \quad (1.25)$$

Como $a' = \mu_H H / K T$ se tiene la relación de Curie:

$$\chi = \frac{n\mu_{eff}^2}{3AKT} \quad (1.26)$$

Teniendo en cuenta el campo molecular se tiene

$$\chi = \frac{n\mu_{eff}^2}{3AK(T - \theta)} \quad (1.27)$$

Las ecuaciones 1.26 y 1.27 difieren de la teoría clásica en la definición del momento magnético μ_H , que es la componente cuantizada de μ_{eff} en la dirección del campo magnético. Sin embargo, con esta teoría se obtiene la relación de Curie de la ecuación 1.16.

1.3.4. Ferromagnetismo

En este campo no existe en realidad una sola teoría, pero si hay dos teorías relevantes que divergen en algún momento. Una es la teoría del momento localizado que se explica a partir del campo molecular de Weiss donde los electrones responsables del ferromagnetismo están unidos a los átomos y no pueden moverse en el cristal. La otra es la teoría de bandas aplicada a propiedades magnéticas en la cual el ferromagnetismo se le atribuye al cristal en su conjunto.

La teoría de Weiss contiene dos postulados esenciales: la magnetización espontánea y la división entre dominios. El proceso de magnetización lo podemos observar en la figura 1.12 en lo que podríamos tomar como un trozo de un cristal de dos dominios. En la figura 1.12 (a) los dominios están magnetizados de forma espontánea en direcciones opuestas, de modo que la magnetización neta es nula. En figura 1.12 (b) con la aplicación de un campo magnético externo a la pared de dominio superior crece dando como resultado una magnetización resultante. En figura 1.12 (c) se encuentra un solo dominio con una

dirección preferente ($M = M_s \cos \theta$) en los momentos magnéticos y en figura 1.12 (d) el dominio está orientado paralelamente al campo aplicado, es decir, el material está saturado. Con esta ilustración se puede explicar el comportamiento de algunos materiales que tienen magnetización espontánea.

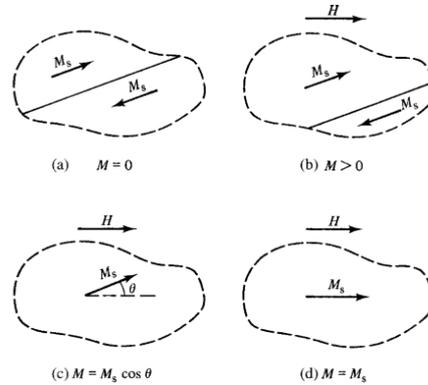


Figura 1.12: Proceso de magnetización en el ferromagnetismo [16].

El tratamiento matemático de la teoría molecular para materiales ferromagnéticos se puede estudiar con más detalle en *introduction to magnetic materials* (2 edición) escrito por B.D. Cullity y C.D. Graham. Las conclusiones se pueden observar en la figura 1.13. La temperatura donde ocurre el cambio de fase de ferro a paramagnetismo se llama temperatura de Curie T_c y tiene un valor muy aproximado a θ . Cuando $T \gg T_c$ la susceptibilidad obedece la ley de Curie Weiss, pero para $T \ll T_c$ el comportamiento es un poco más complejo ya que la susceptibilidad no es constante. Es por esto que el análisis ferromagnético se hace a partir de medidas de M vs H y M vs T .

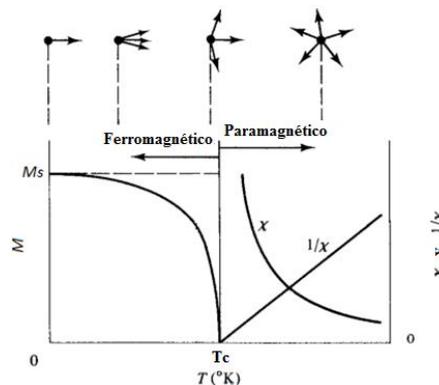


Figura 1.13: Curvas de magnetización, susceptibilidad e inverso de la susceptibilidad en función de la temperatura, por debajo y por arriba de la temperatura de Curie [13].

En la tabla 1 se muestran los elementos ferromagnéticos más importantes como lo son el Fe, Co y Ni. Por ser elementos de transición tienen orbitales d y en el nivel $3d$ tienen electrones desapareados. Estos espines se orientan paralelamente a los átomos adyacentes a través de los electrones libres por el fenómeno de polarización espontánea.

Tabla 1. Momentos atómicos de Hierro, Cobalto y Níquel.

Átomo	Número de electrones	Electrones $3d$ desapareados	Configuración electrónica de orbitales $3d$					Magnetización de saturación (emu/g)
			\uparrow = Spin up, \downarrow = Spin down					
Fe	26	4	$\uparrow \downarrow$	\uparrow	\uparrow	\uparrow	\uparrow	221,9
Co	27	3	$\uparrow \downarrow$	$\uparrow \downarrow$	\uparrow	\uparrow	\uparrow	162,5
Ni	28	2	$\uparrow \downarrow$	$\uparrow \downarrow$	$\uparrow \downarrow$	\uparrow	\uparrow	57,50

1.3.5. Curva de Histéresis Magnética

Los materiales ferromagnéticos presentan curvas características de histéresis magnética muy similar a la curva P vs E en ferroeléctricos (figura 1.6). En este caso la curva B vs H no es lineal ni reversible como en los paramagnéticos, dando como resultado la curva de histéresis mostrada en la figura 1.14. Este proceso de magnetización a partir de los dominios magnéticos se explicó en la figura 1.12. Al aplicar un campo magnético variable se encontrará la saturación S , el campo remanente B_r y el campo necesario para anular la inducción magnética H_c .

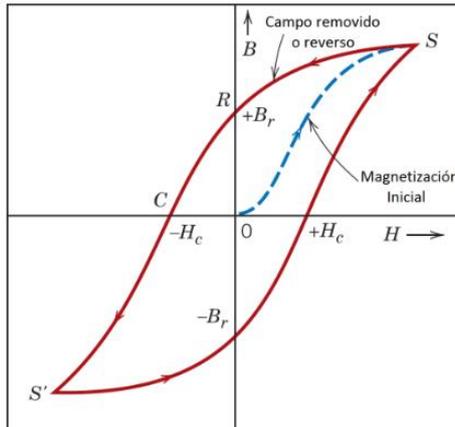


Figura 1.14: Curva de histéresis magnética [12].

1.3.6. Antiferromagnetismo

Descubierto por Neel en 1932. El problema fue abordado bajo la teoría de campo molecular de Weiss. Estos materiales presentan una pequeña susceptibilidad magnética para todas las temperaturas con algunas variaciones particulares. Diferentes estudios muestran que la estructura magnética es completamente diferente que los paramagnéticos anómalos; el acoplamiento de los momentos magnéticos se da en forma antiparalela, cancelándose unos con otros. A medida que la temperatura disminuye la susceptibilidad aumenta hasta una determinada temperatura llamada temperatura de Neel (T_N), como muestra la figura 1.15 (a). Así, para $T > T_N$ el material presenta un comportamiento paramagnético y para $T < T_N$ tiene comportamiento antiferromagnético.

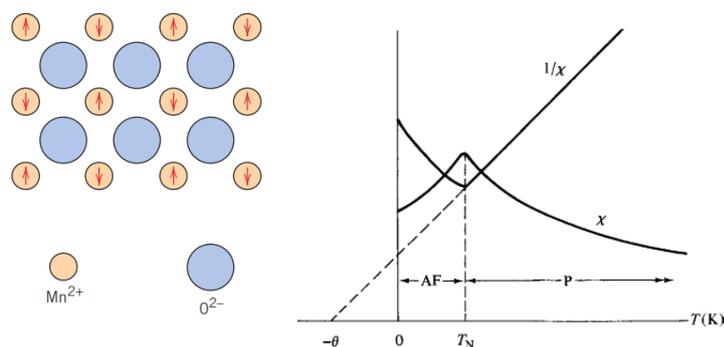


Figura 1.15: Susceptibilidad e inverso de la susceptibilidad en función de la temperatura para un material antiferromagnético[13] (izquierda). Representación esquemática de momentos magnéticos de espín antiparalelos en el compuesto MnO antiferromagnético [12] (derecha).

Un ejemplo de material antiferromagnético es el MnO. En este cerámico los iones de O^{2-} no tienen un momento magnético asociado por la cancelación de sus momentos de espín

y de orbital, sin embargo en el ion Mn^{+2} si existe un momento de espín asociado [13]. Estos momentos en el MnO están dispuestos en forma antiparalela y como consecuencia se cancelan los momentos y el momento magnético neto es igual a cero, ver figura 1.15 (b).

1.3.7. Superparamagnetismo

El superparamagnetismo es una forma de magnetismo exhibida por pequeñas nanopartículas ferromagnéticas o ferrimagnéticas. Con tamaños de menos de cien nanómetros, las nanopartículas son partículas de un solo dominio, lo que permite que la magnetización de las nanopartículas se aproxime a un momento magnético gigante al sumar los momentos magnéticos individuales de cada átomo constituyente. Esta aproximación se llama "aproximación de macro espín". Cuando las nanopartículas son lo suficientemente pequeñas, las barreras de energía para la inversión de la magnetización, que son proporcionales al volumen del grano, son relativamente bajas en comparación con la energía térmica. Con suficiente energía térmica, su magnetización puede cambiar de dirección aleatoriamente durante cortos períodos de tiempo y el tiempo entre dos cambios de dirección se denomina tiempo de relajación de Neel. El estado superparamagnético se refiere a cómo la magnetización promedio de las nanopartículas llega a cero cuando no se aplica un campo magnético externo y el tiempo de medición para la magnetización de las nanopartículas es mayor que el tiempo de relajación de Neel. Con la aplicación de un campo magnético externo, las nanopartículas se magnetizan como paramagnéticas, pero con una susceptibilidad mucho mayor.

Si bien cualquier material ferromagnético o ferrimagnético puede exhibir un comportamiento paramagnético, la diferencia es que esto generalmente ocurre por encima de la temperatura de Curie, mientras que en los superparamagnetos ocurre por debajo de la temperatura de Curie.

1.3.7.1. Tiempo de relajación Neel

Las nanopartículas suelen tener anisotropía magnética, lo que significa que tienen una dirección preferida para la alineación de la magnetización. Como resultado, el momento magnético generalmente tiene solo dos orientaciones antiparalelas estables separadas por una barrera de energía. Las dos orientaciones estables se definen como a lo largo del "eje fácil" de la nanopartícula. La energía térmica hace que las nanopartículas cambien aleatoriamente la dirección de su magnetización y el tiempo promedio entre dos cambios, o el tiempo de relajación de Neel τ_N , viene dado por la ecuación de Neel-Arrhenius:

$$\tau_N = \tau_0 \exp\left(\frac{KV}{k_B T}\right) \quad (1.28)$$

Donde:

τ_0 : es el tiempo de intento o período de intento, y es una duración de tiempo característica del material. Suele oscilar entre 10^{-9} y 10^{-12} segundos.

K : es la densidad de energía de anisotropía magnética de la nanopartícula y V es el volumen. KV da la barrera de energía para que la magnetización la supere.

k_B : es la constante de Boltzmann.

T : es la temperatura

1.3.7.2. Temperatura de bloqueo

Otro factor en la observación del superparamagnetismo es el tiempo de medición τ_m . Cuando el tiempo de medición es mucho menor que el tiempo de relajación de Neel ($\tau_m \ll \tau_N$), se produce un estado de bloqueo en el que la magnetización medida es solo la magnetización instantánea al comienzo de la medición porque no hubo cambio de dirección. En este estado, los nanomateriales se comportan como un paramagneto normal pero con una susceptibilidad mucho mayor. Cuando el tiempo de medición es mucho mayor que el tiempo de relajación de Neel ($\tau_m \gg \tau_N$), esto da como resultado el estado superparamagnético en el que el momento neto es cero debido a las fluctuaciones en la magnetización. Estos dos estados se ilustran en la Figura 1.16. La temperatura de bloqueo, T_B , es la temperatura entre los estados bloqueado y superparamagnético, o la temperatura a la que $\tau_m = \tau_N$. Se puede calcular mediante la siguiente ecuación:

$$T_B = \frac{KV}{k_B \ln\left(\frac{\tau_m}{\tau_0}\right)} \quad (1.29)$$

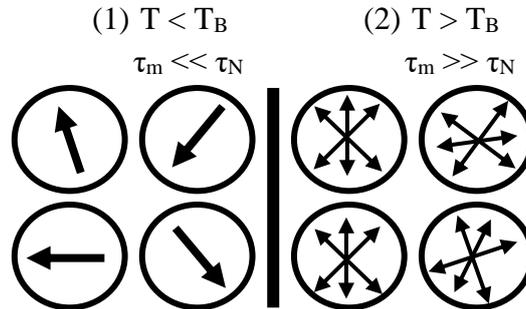


Figura 1.16: Temperatura de bloqueo.

El caso 1 ilustra el estado de bloqueo a temperaturas inferiores a la temperatura de bloqueo en el que el momento magnético de cada partícula está bien definido. El caso 2 muestra el estado superparamagnético a temperaturas superiores a la temperatura de bloqueo. En este estado, la dirección de magnetización cambia constantemente de dirección, lo que da como resultado un momento neto observado de cero.

1.3.7.3. Curvas de Magnetización

Cuando se aplica un campo magnético externo a partículas superparamagnéticas, las partículas tienen una magnetización neta porque los momentos magnéticos de las partículas comenzarán a alinearse con el campo aplicado. Suponiendo que todas las partículas son de tamaño similar, hay

dos casos posibles para la magnetización neta y la susceptibilidad correspondiente, dependiendo de la temperatura T .

Cuando $T_B < T < KV/10k_B$, los ejes fáciles son paralelos al campo externo. La magnetización neta y la susceptibilidad se definen aproximadamente como:

$$M(H) = \eta\mu \tanh\left(\frac{\mu_0 H \mu}{k_B T}\right) \quad (1.30)$$

$$\chi = \frac{\eta\mu_0\mu^2}{k_B T}$$

Cuando $T > KV/k_B$, la orientación de los ejes fáciles ya no afecta la magnetización y las ecuaciones para la magnetización neta y la susceptibilidad ahora son:

$$M(H) = \eta\mu L\left(\frac{\mu_0 H \mu}{k_B T}\right) \quad (1.31)$$

$$\chi = \frac{\eta\mu_0\mu^2}{3k_B T}$$

En estas ecuaciones, las variables se definen de la siguiente manera:

n : es la densidad de las nanopartículas

μ : es el momento magnético de la nanopartícula

μ_0 : es la constante magnética o la permeabilidad magnética del vacío

L : se refiere a la función de Langevin, que se define como $L(x) = 1/\tanh(x) - 1/x$

1.3.7.4. Dependencia del tamaño

Cómo se mencionó en la introducción, el superparamagnetismo ocurre debido al pequeño tamaño de las partículas. En la Figura 1.17 a continuación, se puede observar la magnetización de materiales paramagnéticos, ferromagnéticos y superparamagnéticos en respuesta a un campo magnético externo.

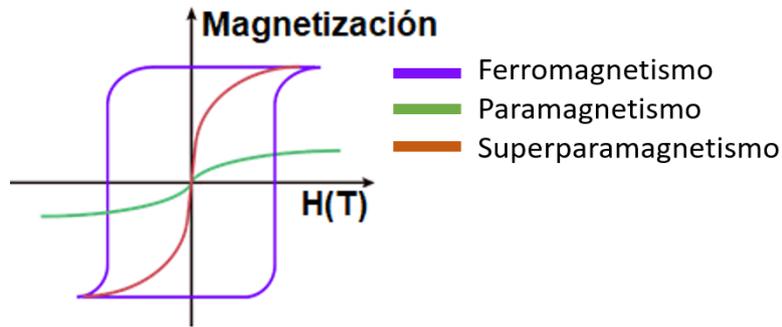


Figura 1.17: Las curvas de magnetización (gráficos de magnetización M en función al campo aplicado H) para materiales paramagnéticos, ferromagnéticos y superparamagnéticos (cuando $T > T_B$).

Como se muestra en la figura 1.17, la respuesta ferromagnética tiene un bucle de histéresis. Cuando las partículas ferromagnéticas aumentan de tamaño, el momento magnético aumenta, lo que a su vez aumenta la magnetización y permite que la magnetización alcance su valor de saturación. Esto se traduce en un bucle de histéresis más delgado. Por el contrario, la disminución del tamaño de partícula ampliará el ciclo de histéresis hasta un cierto tamaño de nanopartícula, llamado tamaño crítico. Una vez que se alcanza este tamaño, el ciclo de histéresis comienza a estrecharse con un tamaño decreciente hasta que se alcanza el umbral de tamaño superparamagnético. Cuando las nanopartículas alcanzan tamaños superparamagnéticos, la curva de respuesta conserva la forma sigmoidea (S) de una respuesta ferromagnética, pero pierde el bucle. La Figura 1.18 a continuación muestra este patrón en un gráfico de coercitividad, o la intensidad del campo magnético aplicado para producir una magnetización cero, contra el tamaño de las nanopartículas. [46][47]

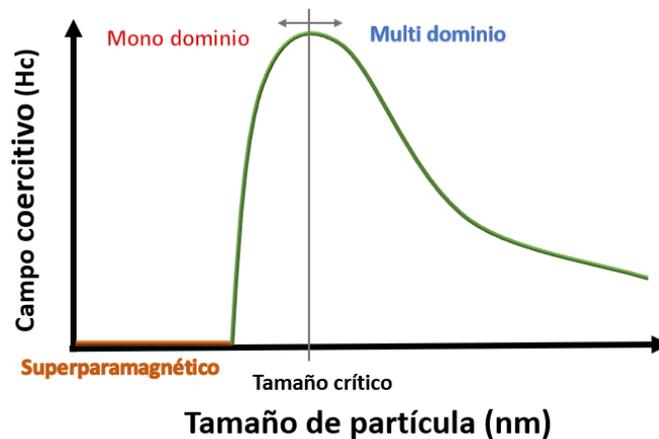


Figura: 1.18: Coercitividad (H_c) y el tamaño de las nanopartículas.

1.4.MATERIALES MULTIFERROICOS

El término de “multiferroicos” fue introducido por Schmid en 1994, para definir los materiales en los que coexisten dos de los tres órdenes de ferroicos primarios en una misma fase, como la ferroelectricidad, el ferromagnetismo y la ferroelasticidad [14]. En

los últimos años se ha discutido una cuarta forma de orden ferroico denominada ferrotoroidicidad [15]–[17].

El prefijo común "ferro" en estos materiales se remonta al ferromagnetismo, razón que antecede el concepto de ferróico, referido al ordenamiento de un determinado parámetro físico alineado en algunas microrregiones debido a la interacción entre los átomos o iones adyacentes (Weiss en 1907 imaginó la existencia de regiones diminutas uniformemente magnetizadas que veinte años más tarde llamó dominios [18,19]). En la figura 1.19, se observa el comportamiento histérico cuando los materiales ferróicos son sometidos a campos externos.

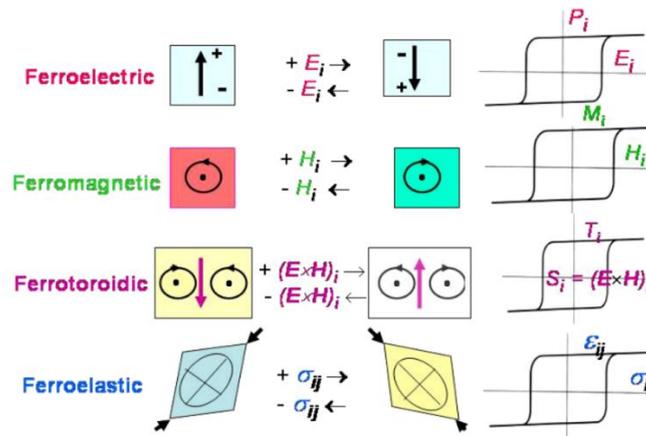


Figura 1.18: Representación esquemática sobre la conmutación de dominios y ciclos de histéresis de los cuatro ferróicos primarios [20].

En este tipo de materiales, el control de las propiedades macroscópicas de polarización (\mathbf{P}), magnetización (\mathbf{M}) y deformación (ϵ), son posibles a partir de campos externos aplicados: eléctrico (\mathbf{E}), magnético (\mathbf{H}) y mecánico (σ), respectivamente. Estos órdenes ferróicos presentan remanencia en ausencia o presencia de campos y son conmutables al invertirlos (ver figura 1.19). El polémico cuarto orden, la ferrotoroidicidad, ya ha sido aceptado recientemente dentro del grupo de los multiferróicos, consiste en una disposición ordenada de vórtices magnéticos (orientación circular de momentos magnéticos) que pueden generar momentos toroidales (T_R), lo que ha despertado gran interés en la comunidad de estado sólido por su relación con el efecto ME [21], es decir, vórtices donde se puede inducir \mathbf{M} por un campo eléctrico y una \mathbf{P} por un campo magnético [15].

Además de la coexistencia de los diferentes órdenes ferróicos en una misma fase arriba mencionados, es posible encontrar un acoplamiento (directo o indirecto) en estos

materiales multiferróicos, tal como: 1) La ferroelectricidad con la ferroelasticidad puede originar un efecto piezoeléctrico o piezoeléctrico inverso, con aplicaciones en la conversión electromecánica. 2) El ferromagnetismo con la ferroelasticidad puede originar un efecto de magnetostricción o magnetostricción inverso, con aplicación en sensores magnéticos. 3) El acoplamiento entre la ferroelectricidad y el ferromagnetismo produce un efecto magnetoeléctrico (ME), con una gran aplicación en una nueva generación de memorias energéticamente eficientes, entre otros estudios y desarrollos [23] (ver figura 1.20).

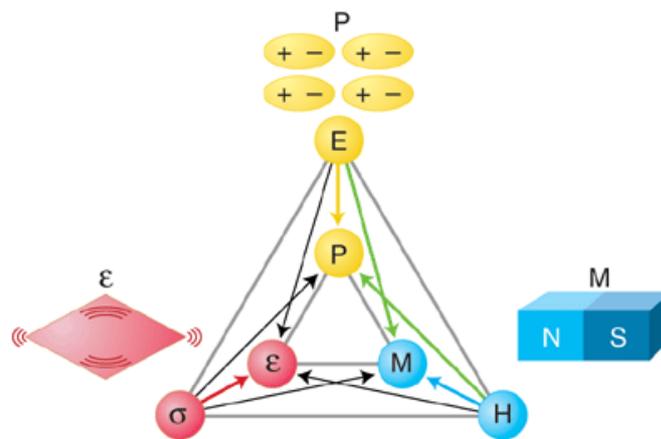


Figura 1.20: Coexistencia y acoplamiento de diferentes órdenes ferricos [22].

Cabe resaltar que no todos los materiales que muestran el efecto ME son multiferróicos (por ejemplo, Cr_2O_3), además, hoy en día el término magnetoeléctrico generalmente se refiere de manera no específica a cualquier tipo de acoplamiento entre propiedades magnéticas y eléctricas [24].

Por su parte, Hill en el 2000 [25], explicó la incompatibilidad entre estos dos órdenes ferricos. Parte de que la ferroelectricidad (muchos de estos materiales son óxidos de metales de transición) en una perovskita emerge por la hibridación de los electrones de los iones vecinos que dan un salto virtual desde el ion del oxígeno hacia la capa d del metal de transición, con lo que se genera un desplazamiento del catión para lo que es energéticamente favorable que el orbital d esté vacío; a este fenómeno se le llama ferroelectricidad de desplazamiento. Caso contrario, en el ferromagnetismo se necesita que los orbitales d del metal de transición estén parcialmente llenos, así la interacción de intercambio entre espines no compensados produce ordenamientos magnéticos de largo

alcance. Esta contradicción del orbital d^0 o d^n , despertó gran interés a inicios del siglo XXI y se mantiene con iniciativas encaminadas en la búsqueda de nuevos materiales donde la ferroelectricidad se origine por un mecanismo que no desplace el catión de su centro, fenómeno compatible con el orden magnético, o que no tengan estructura perovskita [24]. Los primeros materiales encontrados en esta nueva búsqueda con un pronunciado efecto magnetoelectrico fueron: hexagonal (h-) YMnO_3 [26], ortorrómbica (o-) TbMnO_3 [27] y TbMn_2O_5 [28].

1.4.1. Clasificación de los Materiales Multiferróicos

El material que presenta orden ferroelástico es muy común que vaya acompañado de un orden ferroeléctrico, por lo que, el concepto de orden multiferróicos generalmente se refiere a la coexistencia y el acoplamiento entre los órdenes ferroeléctrico y ferromagnético [23]. Aunque en la actualidad el uso del término multiferróicos abarca la coexistencia de los órdenes ferroeléctrico y ferro, ferri o antiferromagnético en materiales en una sola fase o incluso en múltiples fases. En este sentido, existen diferentes clasificaciones acerca de los materiales multiferróicos, es decir, no existe una teoría única debido a que en cada compuesto estudiado cambia el sistema físico. Es claro que el origen microscópico del ferromagnetismo en la mayoría de los casos es causado principalmente por la ocupación parcial de electrones localizados en los orbitales d o f , en metales de transición o tierras raras que presentan un espín localizado u momento magnético, donde las interacciones de intercambio entre los momentos localizados conducen a un orden magnético. Por otro lado, el escenario con los ferroeléctricos es muy diferente ya que el origen microscópico de la ferroelectricidad puede tener variedad de fuentes, de aquí los diferentes tipos de multiferróicos [29], cabe resaltar que nos enfocamos en cuatro causas principales sin desconocer que existen otras. Ahora, tomando la clasificación de Khomskii en 2009, los materiales multiferróicos en una misma fase se clasifican en dos categorías: tipo I y II (ver figura 1.21). Por un lado, en los multiferróicos tipo I, la ferroelectricidad y el orden magnético ocurren independiente, con la ventaja de que la temperatura de Curie en estos materiales está por encima de la temperatura ambiente, sin embargo, el acoplamiento entre estas propiedades es más bien débil; así, en encontrar compuestos que mantengan sus órdenes ferróicos y mejoren sustancialmente su acoplamiento, representa un gran desafío. Como se observa en la figura 1.21, la ferroelectricidad normalmente aparece a temperaturas más altas que el orden magnético,

con una P bastante grande del orden de 10 a 100 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$. Por ejemplo, BiFeO_3 ($T_C \sim 1100 \text{ K}$, $T_N = 643 \text{ K}$, $P \sim 90 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) y YMnO_3 ($T_C \sim 914 \text{ K}$, $T_N = 76 \text{ K}$, $P \sim 6 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) [29]. Por otro lado, tenemos los multiferróicos tipo II, en los que la ferroelectricidad existe solo en un estado ordenado magnéticamente, es decir, está originada por un tipo particular de ordenamiento magnético [30], sin embargo, la polarización que se ha obtenido es del orden $10^{-2} \mu\text{C}/\text{cm}^2$ [27], aproximadamente cien veces menor que los de tipo I. A temperaturas muy por encima de la coexistencia de los dos órdenes ferróicos desaparece la ferroelectricidad, ver figura 1.21.

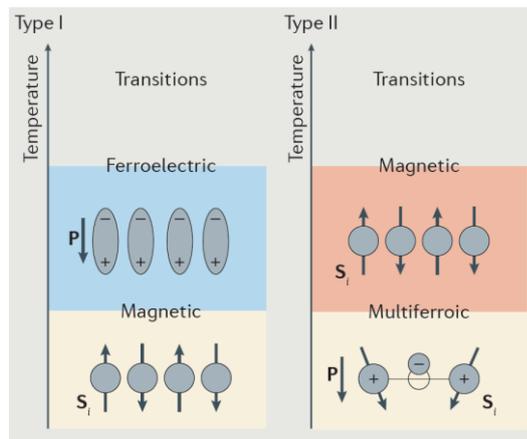


Figura 1.21: Tipos de Multiferroicidad en una misma fase [24].

El primer material descubierto con esta propiedad fue el TbMnO_3 , el ordenamiento magnético aparece en $T_{N1} = 41 \text{ K}$ y por cambios de estructura magnética en $T_{N2} = 28 \text{ K}$; fue encontrada una polarización eléctrica en estas bajas temperaturas. Lo mismo ocurrió con el TbMn_2O_5 [29].

1.4.2. Mecanismos que soportan la multiferroicidad

De acuerdo con esta clasificación, de los multiferróicos se diferencian con base al o a los mecanismos que originan la ferroelectricidad: par electrón libre, ferroelectricidad geométrica, ordenamiento de carga y mecanismos conducidos por espín. Las primeras tres clases son de tipo I y la última clase es de tipo II.

1.4.2.1. Par electrón libre

Este mecanismo origina la ferroelectricidad a partir de un par electrón libre, generalmente llamados ferroeléctricos propios, y su naturaleza ferroeléctrica y magnética ocurre de forma independiente. Los multiferróicos de este tipo principalmente presentan estructura

perovskita ABO_3 , donde hay dos electrones (llamados pares solitarios) del orbital $6s$ del ion A que no participan en el enlace químico y favorecen las distorsiones en la red, por lo que se generan una polarización espontánea independiente del orden magnético característico de un ion B, el cual tiene sus orbitales parcialmente ocupados. Por ejemplo, el $BiFeO_3$ tiene un par de electrones de valencia Bi^{3+} en el orbital $6s$ que no están involucrados en la hibridación sp y por su puesto crean un dipolo local y de allí aportan a la polarización espontánea de $100 \mu C/cm^2$ por debajo de la temperatura de Curie, $T_C = 1103 \text{ K}$, y en efecto al ion magnético de Fe una temperatura de Néel, $T_N = 643 \text{ K}$ [31], ver figura 1.19.

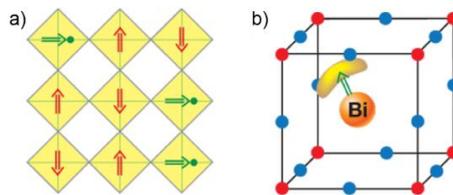


Figura 1.22: (a) mecanismo microscópico para la obtención en una misma fase de ferroelectricidad y magnetismo a partir de iones d^0 (círculos verdes) y d^n (círculos rojos), respectivamente. Las zonas amarillas son los octaedros de oxígeno. (b) ordenamiento par electrón libre en el $BiFeO_3$ [29].

El estado ferroeléctrico emerge debido al desplazamiento desde el centro del octaedro de oxígeno de los iones d^0 ferroeléctricamente activos (debido a las fuerzas eléctricas, representadas por la flechas) y coexiste en una misma fase con el orden magnético formado por los iones d^n , mostrado en la figura 1.22(a). En el caso del $BiFeO_3$, en la figura 1.22 (b), se observa el catión del Bi^{+3} donde el ordenamiento del par electrón libre (lóbulo amarillo) favorece a la polarización (flecha verde) [29].

1.4.2.2. Ferroelectricidad Geométrica

A diferencia de los ferroeléctricos nombrados en la sección 1.4.2.1, estos ferroeléctricos adquieren su polarización, que aparece casi de forma accidental, como consecuencia de una compleja distorsión de red; son conocidos como ferroeléctricos impropios. Tienen estructuras hexagonales por lo que la geometría juega un papel fundamental en la aparición de ferroelectricidad. Tienen como fórmula general $RMnO_3$ ($R = Ho - Lu, Y$) y son materiales multiferróicos que presentan ferroelectricidad y antiferromagnetismo en una misma fase [32]. La ferroelectricidad es inducida por el efecto electrostático que origina la inclinación de las bipirámides triangulares rígidas de MnO_5 y su ordenamiento

magnético se obtiene a bajas temperaturas por el ion Mn^{+3} en el sitio B, el cual tiene una configuración de frustración de espín dos dimensional [23].

Uno de los materiales más estudiado es el YMnO_3 , su temperatura de Curie es $T_C = 914$ K y temperatura de Néel es $T_N = 80$ K [33]. La figura 1.23 muestra la inclinación de la bipirámide triangular de MnO_5 manteniendo un Mn magnético en su centro. Este giro solo se produce para proporcionar un empaquetamiento más ajustado, así los iones de oxígeno se acercan más a los iones Y que son más pequeños y como consecuencia los enlaces Y-O producen dipolos arriba y abajo (ver flechas verdes, figura 1.23) que son los que originan la ferroelectricidad [29]. En estas manganitas hexagonales el acoplamiento ME es relativamente fuerte comparado con otros multiferroicos y su comportamiento magnético puede ser controlado a partir de campos eléctricos a bajas temperaturas [23].

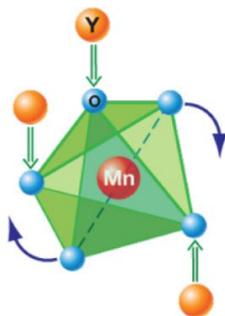


Figura 1.23: Mecanismo geométrico para obtención de la polarización en YMnO_3 [29].

1.4.2.3. Ordenamiento de Carga

Este mecanismo consiste en la formación de una superestructura a partir de electrones de valencia distribuidos no uniformemente alrededor de los iones anfitriones. Estos compuestos normalmente están conformados por tierras raras y metales de transición de doble valencia con lo que componen sitios y enlaces inequivalentes para la aparición de la ferroelectricidad, por esto catalogados como ferroeléctricos impropios. Las familias más estudiadas en los últimos años son los ReFe_2O_4 con $\text{Re} = \text{Lu}, \text{Yb}, \text{Tm}, \text{Y}$ [34], [35]. Un ejemplo de estos materiales es el LuFe_2O_4 , tiene una estructura de doble capa, con una red triangular de hierro dentro de cada capa. En la figura 1.24, se observa la presencia de una polarización eléctrica local, ya que los centros de Fe^{-2} (exceso de electrones) y Fe^{+3} (falta de electrones) no coinciden en la celda unitaria de la superestructura. Esto indica la posibilidad de encontrar ferroelectricidad que se origina a partir de la modulación de densidad de electrones [35].

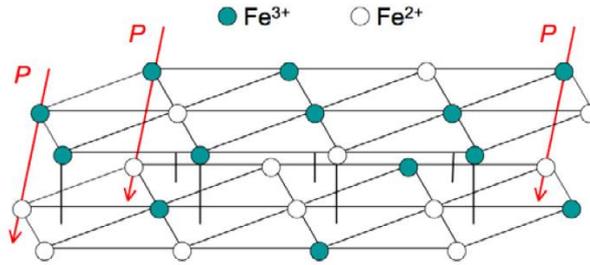


Figura 1.19: Ordenamiento de carga en LuFe_2O_4 [36].

Es reportada una transición debido a este ordenamiento de carga de $T_C = 330 \text{ K}$ y la correlación de espín que se desarrolla como un orden ferrimagnético tiene la transición de $T_C = 250 \text{ K}$ [36], este material es multiferróico por debajo de esta temperatura.

1.4.2.4. Mecanismos Conducidos por Espín

En esta clase de materiales multiferroicos tipo II, la ferroelectricidad aparece debido a configuraciones específicas del orden magnético, por los que son llamados ferroeléctricos impropios. Estos órdenes magnéticos pueden ser colineales o no colineales, rompen con la simetría de inversión y generan una polarización espontánea, característica de los ferroeléctricos. Por ejemplo, la figura 1.25 (a).

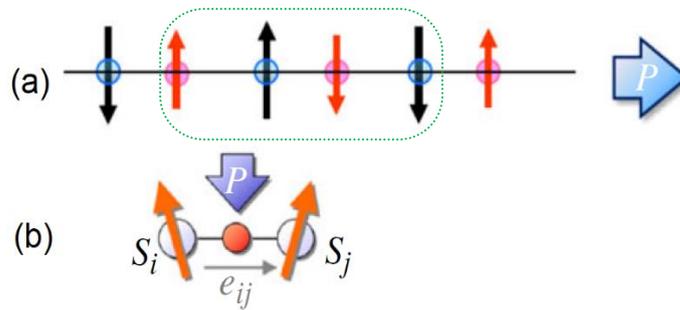


Figura 1.20: Rompimiento de simetría de inversión por (a) colineal y (b) no colineal orden magnético y su posible dirección de polarización [37].

El ordenamiento colineal de espín (arriba-arriba-abajo-abajo) sobre un eje, donde rompe el centro de inversión y la inequivalencia de las fuerzas interatómicas entre los pares de espín arriba-arriba (abajo-abajo) y el par con configuración arriba-abajo; condición pertinente para generar la ferroelectricidad. Se han encontrado varios materiales con este fenómeno entre ellos el $\text{Ca}_3\text{CoMnO}_6$ [37].

El caso del ordenamiento no colineal es mostrado en la figura 1.25 (b), donde el espín en los sitios atómicos adyacentes se alinea mutuamente, la simetría del plano del espejo horizontal se pierde, que significa la posible generación de la polarización a lo largo de la dirección vertical. Estudios teóricos demuestran que la superposición de la función de onda de electrones entre los dos sitios atómicos con espines cantedados genera polarización electrónica a través de la interacción espín-orbital [38]. Uno de los materiales más estudiados con este tipo de fenómeno es el TbMnO_3 .

1.5. EFECTO MAGNETOELÉCTRICO

Los materiales magnetoeléctricos (ME) fueron predichos por Pierre Curie y estudiados teóricamente por Dzyaloshinskii [39], sin embargo, solo con el descubrimiento real de un material ME como el Cr_2O_3 empieza un estudio formal en este campo [40]. En los años 90 se desarrolló la teoría electrónica moderna de la ferroelectricidad [41] lo que ayudó al entendimiento de dichos materiales, es así como Schmid [14] denota el nombre “multiferroico” y Hill (Spaldin) [25] refuerza la teoría de diferentes materiales estudiados hasta comienzos del siglo XXI. Los dos compuestos más estudiados en este nuevo siglo son el BiFeO_3 y TbMnO_3 . En el BiFeO_3 se encontró coexistencia de orden ferroeléctrico y antiferromagnético ($T_C \sim 1100 \text{ K}$ y $T_N = 643 \text{ K}$), y un débil acoplamiento ME. Posteriormente, se encontró en TbMnO_3 [27], la coexistencia de orden ferroeléctrico y antiferromagnético a bajas temperaturas (28 K) y exhibiendo un fuerte acoplamiento magnetoeléctrico. Seguido a estos dos importantes materiales se han realizado numerosas investigaciones en diferentes compuestos monofásicos y heteroestructuras, principalmente perovskitas, con incrementos significativos de acople ME en publicaciones durante la última década [42]. Sin embargo, pese a los esfuerzos realizados persisten limitaciones como: coexistencia de ferroelectricidad y algún orden magnético, la presencia de un débil acoplamiento ME que se origina a temperaturas muy inferiores a las del ambiente.

El efecto magnetoeléctrico se puede definir como el acoplamiento entre los campos eléctricos y magnéticos en la materia, es decir, la inducción de la magnetización (M) por un campo eléctrico (E) o polarización (P) generada por un campo magnético (H). Termodinámicamente el efecto magnetoeléctrico puede ser entendido por la teoría de

Landau, que parte de la aproximación de la energía libre para un sistema magnetoeléctrico, así [43]:

$$F(E, H) = F_0 - P_i^s E_i - M_i^s H_i - \frac{1}{2} \varepsilon_0 \varepsilon_{ij} E_i E_j - \frac{1}{2} \mu_0 \mu_{ij} H_i H_j - \alpha_{ij} E_i H_j - \frac{1}{2} \beta_{ijk} E_i H_j H_k - \frac{1}{2} \gamma_{ijk} H_i E_j E_k - \dots \quad (1.28)$$

donde los subíndices (i, j, k) son los tres componentes de una variable en coordenadas espaciales, F_0 es la energía libre del estado fundamental, E_i y H_i son los componentes en una dirección del campo eléctrico y magnético, P_i^s y M_i^s son las componentes de la polarización P^s y magnetización M^s espontánea, ε_0 y μ_0 son las susceptibilidades dieléctricas y magnéticas en el vacío, ε_{ij} y μ_{ij} son los tensores de segundo orden de las susceptibilidades dieléctricas y magnéticas, β_{ij} y γ_{ij} son el tensor de coeficientes de tercer orden, y por último, en este caso el termino más importante, α_{ij} es una componente del tensor α el cual es el responsable del efecto ME lineal y corresponde a la inducción de la polarización por un campo magnético o la magnetización por un campo eléctrico. Para hallar la polarización y magnetización tenemos:

$$P_i(E, H) = -\frac{\partial F}{\partial E_i} = P_i^s + \varepsilon_0 \varepsilon_{ij} E_j + \alpha_{ij} H_j + \frac{1}{2} \beta_{ijk} H_j H_k - \frac{1}{2} \gamma_{ijk} H_i E_j - \dots \quad (1.29)$$

$$M_i(E, H) = -\frac{\partial F}{\partial H_i} = M_i^s + \mu_0 \mu_{ij} H_j + \alpha_{ij} E_j + \frac{1}{2} \beta_{ijk} H_j E_i - \frac{1}{2} \gamma_{ijk} E_j E_k - \dots \quad (1.30)$$

El efecto ME en compuestos monofásicos es pequeño, pero en compositas y estructuras en multicapas se han logrado un efecto mucho mayor. Existen dos grandes categorías para el efecto ME. En la primera categoría se observa la respuesta de la muestra a campos magnéticos, denominado efecto ME directo (DME por sus siglas en inglés); estos estudios incluyen coeficiente de voltaje ME de baja frecuencia, respuesta de voltaje debido a un campo magnético aplicado en los modos de flexión y resonancia electromecánica, efectos ME no lineales para grandes campos magnéticos de CA y la polarización inducida por el campo magnético estático y los efectos magneto-dieléctricos. En la segunda categoría tenemos el efecto ME inverso (CME por sus siglas en inglés) para el cual se podrían medir los efectos ME de baja frecuencia aplicando un campo eléctrico de CA y midiendo el flujo magnético inducido en una bobina enrollada alrededor del compuesto, la

magnetización inducida por el campo eléctrico estático E y la sintonización E de la inductancia o la resonancia ferromagnética.

En este trabajo de investigación hacemos énfasis en el efecto DME por polarización inducida en respuesta a un campo magnético estático. Para esta medida se necesita un polarímetro con el fin de obtener curvas ferroeléctricas P vs E , así observar la variación de la curva a diferentes campos magnéticos H que pueden estar sobre el plano (in plane) o fuera del plano (out plane). En la figura 1.26 se observa curvas de P vs E a $H = 0$ y $H = 2.5$ KOe de nanopartículas autoensambladas de ferrita de níquel y titanato de bario.

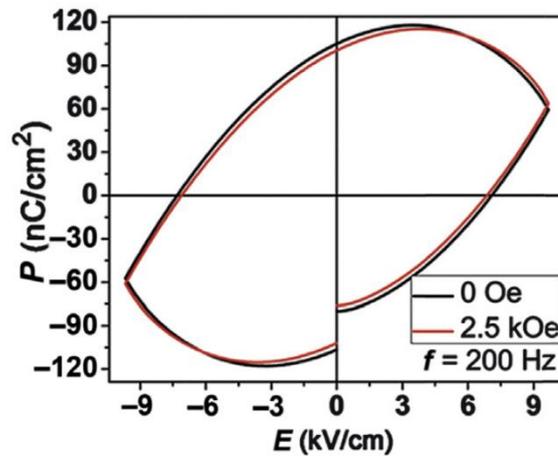


Figura 1.21: P vs E con $H = 0$ y $H = 2.5$ KOe de nanocomposita de ferrita de níquel y titanato de bario [44].

La fuerza de acoplamiento ME está definida por la siguiente relación [45]:

$$\frac{\Delta P_r}{P_r(H = 0)} = \frac{P_r(H) - P_r(H = 0)}{P_r(H = 0)} \quad (1.31)$$

donde ΔP_r es la variación de P_r al ser sometido a un campo magnético. El valor de la fuerza de acoplamiento ME para la nanocomposita de ferrita de níquel y titanato de bario fue de 3.8% [44].

Referencias

- [1] S. Mailadil, *Dielectric Materials for Wireless Communication*. 2008.
- [2] G. Mark and M. McHenry, *Estructure of Materials: An Introduction to Critallography, Difrraction and Symmetry*. 2007.
- [3] A. Kubacka, M. Fern, and G. Col, “Advanced Nanoarchitectures for Solar Photocatalytic Applications,” *Chem. Rev.*, vol. 112, pp. 1555–1614, 2012.
- [4] A. M. Glazer, “The Classification of Tilted Octahedra in Perovskites,” *Acta Cryst.*, vol. B28, no. 1970, p. 3384, 1972.
- [5] A. M. Glazer, “Simple Ways of Determining Perovskite Structures,” *Acta Cryst.*, vol. A31, pp. 756–762, 1975.
- [6] R. Ubic, “Revised Method for the Prediction of Lattice Constants in Cubic and Pseudocubic Perovskites,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 90, no. 10, pp. 3326–3330, 2007.
- [7] A. Kumar Bain and P. Chand, *Ferroelectrics*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2017.
- [8] G. Shirane, H. Danner, A. Pavlovic, and R. Pepinsky, “Phase Transitions in Ferroelectric KNbO₃,” *Phys. Rev.*, vol. 93, no. 4, p. 672, 1954.
- [9] H. Nagata, K. Matsumoto, T. Hirose, Y. Hiruma, and T. Takenaka, “Fabrication and electrical properties of potassium niobate ferroelectric ceramics,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 46, no. 10 B, pp. 7084–7088, 2007.
- [10] A. W. Hewat, “Cubic-tetragonal-orthorhombic-rhombohedral ferroelectric transitions in perovskite potassium niobate : neutron powder profile refinement of the structures,” *J. Phys. C Solid State Phys.*, vol. 6, pp. 2559–2572, 1973.
- [11] P. Singh, H. Borkar, B. P. Singh, V. N. Singh, A. Kumar, P. Singh, H. Borkar, B. P. Singh, V. N. Singh, and A. Kumar, “Ferroelectric polymer-ceramic composite thick films for energy storage applications,” *AIP Adv.*, vol. 087117, no. 4, pp. 0–11, 2014.
- [12] W. D. Callister, *Materials Science and Engineering: An Introduction*, 7th ed.

John Wiley & Sons, Inc., 2007.

- [13] B. D. Cullity and C. D. Graham, *Introduction to Magnetic Materials*, Second Edition, Wiley, 2009.
- [14] H. Schmid, “Multi-ferroic magnetoelectrics,” *Ferroelectrics*, vol. 162, no. 1, pp. 317–338, 1994.
- [15] B. B. Van Aken, J. P. Rivera, H. Schmid, and M. Fiebig, “Observation of ferrotoroidic domains,” *Nature*, vol. 449, no. 7163, pp. 702–705, 2007.
- [16] C. Ederer and N. A. Spaldin, “Towards a microscopic theory of toroidal moments in bulk periodic crystals,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 76, no. 21, pp. 1–13, 2007.
- [17] D. G. Sannikov, “Ferrotoroids,” *Ferroelectrics*, vol. 354, no. 1, pp. 39–43, 2007.
- [18] P. Weiss and J. P. Theor, “L’ hypothèse du champ moléculaire et la propriété ferromagnétique,” *J. Phys. Theor. Appl.*, vol. 6, no. 1, pp. 661–690, 1907.
- [19] P. Weiss and G. Foex, “Le Magnetisme,” *Astrophys. J.*, vol. 64, p. 272, 1926.
- [20] H. Schmid, “Some symmetry aspects of ferroics and single phase multiferroics,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 20, no. 43, pp. 1–24, 2008.
- [21] N. A. Spaldin, M. Fiebig, and M. Mostovoy, “The toroidal moment in condensed-matter physics and its relation to the magnetoelectric effect,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 20, pp. 1–15, 2008.
- [22] N. A. Spaldin and M. Fiebig, “The renaissance of magnetoelectric multiferroics,” *Science (80-.)*, vol. 309, no. 5733, pp. 391–392, 2005.
- [23] S. Zhang, “Electric-Field Control of Magnetization and Electronic Transport in Ferromagnetic/ Ferroelectric Heterostructures,” in *Springer Theses*, 2014, pp. 1–130.
- [24] M. Fiebig, T. Lottermoser, D. Meier, and M. Trassin, “The evolution of multiferroics,” *Nat. Rev. Mater.*, vol. 1, no. 8, 2016.
- [25] N. A. Hill, “Why Are There so Few Magnetic Ferroelectrics?,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 104, no. 29, pp. 6694–6709, 2000.

- [26] M. Fiebig, T. Lottermoser, D. Frohlich, A. V Goltsev, and R. V Pisarev, "Observation of couple magnetic and electric domains," *Nature*, vol. 419, no. October, pp. 818–820, 2002.
- [27] T. Kimura, T. Goto, H. Shintani, K. Ishizaka, T. Arima, and Y. Tokura, "Magnetic control of ferroelectric polarization," *Nature*, vol. 426, no. 6962, pp. 55–58, 2003.
- [28] N. Hur, S. Park, P. A. Sharma, J. S. Ahn, S. Guha, and S. W. Cheong, "Electric polarization reversal and memory in a multiferroic material induced by magnetic fields," *Nature*, vol. 429, no. 6990, pp. 392–395, 2004.
- [29] D. Khomskii, "Classifying multiferroics: Mechanisms and effects," *Physics (College. Park. Md).*, vol. 2, no. 20, 2009.
- [30] D. I. Khomskii, "Coupled Electricity and Magnetism in Solids Multiferroics and Beyond," in *Multiferroic Materials: Properties, Techniques, and Applications*, Junling Wa., Taylor & Francis Group, LLC, 2017, pp. 1–34.
- [31] J. Wang, J. B. Neaton, H. Zheng, V. Nagarajan, S. B. Ogale, B. Liu, D. Viehland, V. Vaithyanathan, D. G. Schlom, U. V. Waghmare, N. A. Spaldin, K. M. Rabe, M. Wuttig, and R. Ramesh, "Epitaxial BiFeO₃ multiferroic thin film heterostructures," *Science (80-.)*, vol. 299, no. 5613, pp. 1719–1722, 2003.
- [32] C. J. Fennie and K. M. Rabe, "Ferroelectric transition in YMnO₃ from first principles," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 72, no. 10, pp. 1–4, 2005.
- [33] A. Filippetti and N. A. Hill, "First principles study of structural, electronic and magnetic interplay in ferroelectromagnetic yttrium manganite," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 236, no. 1–2, pp. 176–189, 2001.
- [34] S. Funahashi, J. Akimitsu, K. Siratori, N. Kimizuka, M. Tanaka, and H. Fujishita, "Two-Dimensional Spin Correlation in YFe₂O₄," *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 53, no. 8. p. 2688, 1984.
- [35] N. Ikeda, H. Ohsumi, K. Ohwada, K. Ishii, T. Inami, K. Kakurai, Y. Murakami, K. Yoshii, S. Mori, Y. Horibe, and H. Kitô, "Ferroelectricity from iron valence

- ordering in the charge-frustrated system LuFe_2O_4 ,” *Nature*, vol. 436, no. 7054, pp. 1136–1138, 2005.
- [36] J. Van Den Brink and D. I. Khomskii, “Multiferroicity due to charge ordering,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 20, no. 43, 2008.
- [37] Y. Tokura and N. Kida, “Dynamical magnetoelectric effects in multiferroic oxides,” *Phil. Trans. R. Soc. A*, vol. 369, pp. 3679–3694, 2011.
- [38] H. Katsura, N. Nagaosa, and A. V. Balatsky, “Spin current and magnetoelectric effect in noncollinear magnets,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 95, no. 5, pp. 1–4, 2005.
- [39] I. E. Dzyaloshinskii, “On the magneto-electrical effect in antiferromagnets,” *J. Sov. Phys. JETP*, vol. 10, no. 3, pp. 628–629, 1960.
- [40] D. N. Astrov, “The magnetoelectric effect in antiferromagnetics,” *Sov. Phys. - JETP*, vol. 11, no. 3, p. 708, 1960.
- [41] R. D. King-Smith and D. Vanderbilt, “Theory of polarization of crystalline solids,” *Phys. Rev. B*, vol. 47, no. 3, pp. 1651–1654, 1993.
- [42] M. M. Vopson, “Fundamentals of multiferroic materials and their possible applications,” *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.*, vol. 40, no. 4, pp. 223–250, 2015.
- [43] K. F. Wang, J. M. Liu, and Z. F. Ren, “Multiferroicity : the coupling between magnetic and polarization orders,” *Adv. Phys.*, vol. 4, pp. 321–448, 2009.
- [44] G. Sreenivasulu, M. Popov, F. A. Chavez, S. L. Hamilton, P. R. Lehto, and G. Srinivasan, “Controlled self-assembly of multiferroic core-shell nanoparticles exhibiting strong magneto-electric effects,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 104, no. 052901, 2014.
- [45] G. Srinivasan, S. Priya, and N. X. Sun, *Composite Magnetoelectrics: Materials, Structures and Applications*, Elsevier. 2015.
- [46] Benz, Manuel. *Superparamagnetism: Theory and Application*. 2012.
- [47] Bowles, Julie, Mike Jackson, Amy Chen, and Peter Solheid. *The Quarterly*. 3rd ed. Vol. 19. Minneapolis, MN: IRM, 2009. Web. 7 Dec. 2015.

CAPÍTULO 2

ESTADO DEL ARTE

Desde que los griegos comenzaron a experimentar con materiales como el ámbar y topacio, notaron que, una vez se frota con telas suaves, algunos elementos pequeños eran atraídos hacia estos materiales; este fenómeno se explicó mediante la aparición de una fuerza que actuaba a distancia, es decir, sin una interacción mecánica directa. Durante los siguientes siglos, este fenómeno fue tomando mayor relevancia, se realizaron importantes estudios que dieron como resultado la generación de conocimiento sobre las cargas electrostáticas, la electricidad y el magnetismo. Teniendo en cuenta los resultados de varias investigaciones, William Gilbert propone la existencia de dos tipos de cargas eléctricas, una carga atractiva y una repulsiva.

El modelo matemático que presenta Coulomb indica que la fuerza involucrada en los experimentos era proporcional a la cantidad de carga que tiene el material que produce dicha fuerza y a la cantidad de carga del material sobre el cual actúa. Posteriormente Michael Faraday plantea consideraciones y conclusiones formales al respecto, apoyado en los experimentos sobre la electrólisis que realizó y que le permitieron descubrir la relación entre la electricidad y la materia [1].

En particular los materiales magnetoeléctricos (ME) fueron predichos por Pierre Curie en 1894, aunque la terminología de este efecto fue definida por Debye en 1926. Solo hasta 1959 con los estudios teóricos de Dzyaloshinskii [2] y 1960 con el descubrimiento real de un material ME como el Cr_2O_3 empieza un estudio formal en este campo [3]. Se puede decir que las investigaciones fueron precarias durante los siguientes treinta años, hasta los años 90s que se desarrolló la teoría electrónica moderna de la ferroelectricidad [4]. En 1994 Schmid [5] denota a la coexistencia de diferentes órdenes ferroicos de primer orden en una misma fase con el nombre “multiferroico” y en el 2000 Hill (Spaldin) [6] publica el conocido artículo ¿Por qué hay tan pocos ferroeléctricos magnéticos?. En el 2003 se encuentra el primer multiferroico en películas delgada a temperatura ambiente, el BiFeO_3 , con coexistencia de orden ferroeléctrico y antiferromagnético ($T_C \sim 1100 \text{ K}$ y $T_N = 643 \text{ K}$), y un débil acoplamiento ME, lo que limitó sus aplicaciones tecnológicas.

Posteriormente, se encontró a bajas temperaturas (28 K) el multiferroico TbMnO_3 [7], con la coexistencia de orden ferroeléctrico y antiferromagnético, y exhibiendo un fuerte acoplamiento ME. Seguido a estos dos importantes materiales se han realizado numerosas investigaciones en diferentes compuestos monofásicos y heteroestructuras, principalmente perovskitas, con incrementos significativos en publicaciones durante la última década, por ejemplo, durante el 2013 se publicaron aproximadamente 16000 artículos en Google Scholar y 2000 patentes en Google Patents con la palabra clave “multiferroico” [8]. Sin embargo, pese a los esfuerzos realizados persisten limitaciones como: coexistencia de ferroelectricidad y algún orden magnético, pero con bajas constantes de acoplamiento ME que se originan a temperaturas muy inferiores a las del ambiente.

Un reconocido compuesto por ser un excelente ferroeléctrico libre de plomo con una alta temperatura de Curie es el KNbO_3 (KN). En diferentes estudios muestran que el KN es un compuesto con estructura tipo perovskita ABO_3 , con una gran variedad de interesantes propiedades como piezoelectricidad, respuesta óptica no lineal, actividad fotocatalítica y respuesta electromecánica [9], [10]. El KN así como el BaTiO_3 son compuestos ampliamente estudiados; presentan una secuencia similar en las transiciones de fase desde alta temperatura a bajas temperaturas. Específicamente, el KN tienen transiciones de cúbica a tetragonal a ~ 700 K, de tetragonal a ortorrómbica a ~ 500 K (acompañada de una transición de fase ferroeléctrica) y finalmente de ortorrómbica a romboédrica a 260 K [11]–[13].

La síntesis de este compuesto puro y dopado ha sido obtenida por diferentes técnicas tal como: método hidrotérmal, sal fundida, sol gel, precursor de polímero, químico húmedo, glicotérmal y reacción de estado sólido [10], [13]–[18].

En la actualidad, el estudio y análisis de las manifestaciones de cargas electrostáticas se han trasladado a entornos más complejos como los que proveen las aplicaciones y procesos que se desarrollan en la industria; lo que ha propiciado mayores esfuerzos por establecer el origen de las mismas.

El KN ha sido dopado recientemente con Co [13], Mn [19] y Cr [20]; para estudios multiferroicos es un material poco estudiado, por lo tanto no se cuenta con la información necesaria en la literatura. La idea de dopar el material, surge a partir de los estudios

previos que se realizaron en los semiconductores CuO [21], ZnO [22]–[24], TiO₂ [25] y SnO₂ [26], los cuales fueron dopados con iones de metales de transición Fe, Mn, Cr, Co y Ni, dando origen a los semiconductores magnéticamente diluidos. En este caso el efecto es el mismo pero la propiedad base del material es la ferroelectricidad. En el 2013 Kangli Min et. al., reporta propiedades multiferroicas a temperatura ambiente del KN dopado con el 5% de Co. El proceso de síntesis para la obtención de la fase cristalina la realizaron por reacción de estado sólido, con un precalcinado de 850 °C por 12 h al material en polvo, y sinterizado a 900 °C por 12 h a pastillas de 2 cm de diámetro troqueladas a una presión de 30 MPa. Por difracción de rayos x (DRX) se evidenciaron que la fase cristalina correspondía a la del KN pero encontraron impurezas de Nb₂O₅, sin embargo, concluyen que el Co es implantado dentro de la red cristalina del KN exitosamente. En medidas de Polarización vs Campo Eléctrico (P vs E) encontraron una curva de histéresis ferroeléctrica con polarización remanente ($2P_r$) de 13 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ y campo coercitivo ($2E_c$) de 20 kV/cm; valores similares encontrados en la literatura para el KN puro. En medidas de Magnetización vs Campo Magnético (M vs H) evidenciaron un débil ferromagnetismo con valores de remanencia 1.1×10^{-3} emu/g y saturación magnética de 3.5×10^{-3} emu/g. Le atribuyen a los polarones magnéticos ligados (BMPs, por su nombre en inglés) el ferromagnetismo débil encontrado. Un efecto de Magnetocapacitancia (MC) fue encontrado en medidas de constante dieléctrica en función de la frecuencia a diferentes campos magnéticos (0, 2, 4 y 6 kOe). Además encontraron un efecto MC positivo del 2% y 13% cerca de 192 °C y 418 °C, respectivamente. Este efecto MC encontrado le fue atribuido a el dopaje de Co, al reemplazar los iones de Nb en la red cristalina del KN.

En el 2015 Manikandan et. al., logra evidenciar las propiedades multiferroicas y el acoplamiento magnetodieléctrico (MD) en el KN dopado con 3, 5 y 7% de Mn. Las muestras fueron preparadas en un molino de bolas de zirconia a 250 rpm por 5 h y posteriormente prensadas y sinterizadas a 750 °C por 5 h. Los DRX para todas las concentraciones muestran la formación de la fase ortorrómbica del KN con un corrimiento hacia ángulos mayores a medida que aumenta el dopaje de Mn. En este sentido, el análisis Rietveld corrobora la ley de Bragg mostrando que los parámetros de red disminuyen con incrementos en el dopaje. Los autores realizan un análisis de los radios iónicos y concluyen que es más probable que el Mn ocupe solo los sitios de Nb. Imágenes de HRSEM (High Resolution Scanning Electron Microscopy) muestra que las partículas tienen forma de esferas y placas no uniformes; en el análisis EDAX (Energy-

dispersive X-ray spectroscopy) encontraron elementos de K, Nb y O para muestras puras y con Mn cuando estaban dopadas. La investigación dieléctrica logró identificar las transiciones de fase en el compuesto puro y dopado, evaluando que existe un pequeño corrimiento en las temperaturas de transición con respecto al KN. En medidas de M vs H , todas las muestras presentaron características ferromagnéticas. Debido a que el KN es material no magnético y que las muestras no presentaron fases secundarias, se le atribuye al dopaje de Mn la aparición del ferromagnetismo. La interacción de intercambio entre el portador localizado (vacancias de oxígeno generadas para equilibrar la carga por la sustitución de Mn^{+4} por Nb^{+5}) y los iones Mn^{+4} circundantes, alinea los espines del Mn^{+4} alrededor del centro de localización del portador, formando por lo tanto BMPs. El estudio MD mostró que para las muestras dopadas con el 5% de Mn la constante dieléctrica en un rango de 10 Hz a 1 kHz bajo un campo magnético externo de 0 a 7 kOe presenta una variación significativa, es decir, la constante dieléctrica aumenta a medida que aumenta el campo magnético externo. Ya que el origen ferroeléctrico de KN es por el desplazamiento del ion Nb dentro del octaedro de oxígeno, el efecto MD es atribuido a la reorientación de los dipolos Mn^{+4} -O, es así como el dopaje conduce al ferromagnetismo y la variación de las propiedades dieléctricas. Por último, medias P vs E muestran que el KN puro y dopado presenta curvas ferroeléctricas no saturadas. En conclusión, este estudio revela que el KN dopado con Mn presenta propiedades multiferroicas y magnetodieléctricas a temperatura ambiente.

En el 2018 Raja et. al. realizó el estudio de las propiedades estructurales, morfológicas, ópticas, dieléctricas y magnéticas del KN dopadas con 1, 3 y 5 % de Cr. La síntesis fue realizada por el método de reacción de estado sólido, en un proceso de molienda en mortero de ágata (óxidos precursores disueltos en etanol para obtener mezcla homogénea), precalcinaados a 80 °C por 2 h y sinterizados a 900 °C por 12 h en atmosfera de aire. Para el análisis dieléctrico fabricaron pastillas de 13 mm de diámetro. Los DRX mostraron una única fase ortorrómbica característica del KN, sin fases espurias. El tamaño del cristalito fue calculado mediante la ecuación de Scherrer, evidenciando su disminución a medida que aumenta la cantidad del dopaje. En el análisis morfológico se observa como la adición de Cr cambia significativamente la superficie del material; disminuye el tamaño promedio de grano desde 1.2 a 0.6 μm con el incremento de Cr. En el espectro EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) se evidencia los átomos de K, Nb, O y Cr cuando las muestras están dopadas. Medidas de la constante dieléctrica en función

de la frecuencia muestran que la constante dieléctrica aumenta a bajas frecuencias, altas temperaturas (en la dirección de temperatura ambiente hasta temperatura cercana a la temperatura de Curie 450 °C) y con incrementos del dopaje de Cr. Como consecuencia, los autores concluyen que hay una relación directa entre el tamaño de grano y las propiedades ferroeléctrica de las muestras (KN puro y dopado con Cr). En medidas de M vs H , obtuvieron curvas de histéresis ferromagnéticas para el KN dopado, con una mejor respuesta en 3%. Se descartan los cluster de Cr_2O_3 basados en los resultados de DRX, Ramman y HR-TEM (High Resolution Transmission Electron Microscopy). Los autores le atribuyen la aparición del ferromagnetismo al dopaje con el ion Cr^{+3} , que exhibe una configuración alta de spin $3d^3$ el cual puede generar momentos magnéticos dentro de la estructura del cristal. Por otro lado, las vacancias de oxígeno se generan para balancear la carga (Iones de Cr^{+3} por iones de Nb^{+5}), los cuales generan los BMP. El incremento del dopaje, aumenta la densidad de portadores de carga que conducen a la formación de más BMP y se incrementa los valores de magnetización, hasta el valor crítico de 3%. Además, el nivel de dopaje más alto (5%) da como resultado la disminución de los portadores localizados, así como la interacción BMP.

La exhaustiva búsqueda realizada en las diferentes bases de datos científicas bajo un método de clasificación bibliográfica, arrojó los estudios nombrados anteriormente, KN dopados con Co, Mn y Cr; todos con resultado de multiferroicidad a temperatura ambiente. Es importante resaltar que las vacancias de oxígeno en estos sistemas aparecen por el desbalance de carga que hay entre el Nb y el ion dopante, y desempeñan un papel trascendental en este tipo de sistemas, ya que, son estas vacancias las que se le atribuyen la formación de BMP y como resultado la aparición del ferromagnetismo. Las propiedades ferroeléctricas fueron atribuidas a el desplazamiento del Nb del centro del octaedro de oxígeno y el acoplamiento magnético - eléctrico (para el Co y Mn) es muy probable que sea por la reorientación de los dipolos $\text{Co}^{+3,+4}, \text{Mn}^{+4}-\text{O}$.

Para esta investigación toma relevancia el hecho de que se encuentren reportados muy pocos materiales multiferróicos magnetoeléctricos a temperatura ambiente; materiales apetecidos durante décadas por la gran aplicación tecnológica en dispositivos multifuncionales. Diferentes mecanismos se han utilizado para obtener este tipo de materiales, tales como: par electrón libre, ferroelectricidad geométrica, ordenamiento de carga y mecanismos conducidos por espín [27]. Para este trabajo de investigación, se

encontró reportado las propiedades multiferroicas del KN con 3% de dopaje de Cr a temperatura ambiente. Como material ferroeléctrico sin plomo, que ofrece la posibilidad de cambiar las propiedades ferroeléctricas, ferromagnéticas, un hecho intrigante que marca una gran diferencia en este trabajo de investigación es si se presenta el efecto de acople magnetoeléctrico.

Referencias

- [1] I. E. Dzyaloshinskii, “On the magneto-electrical effect in antiferromagnets,” *J. Sov. Phys. JETP*, vol. 10, no. 3, pp. 628–629, 1960.
- [2] D. N. Astrov, “The magnetoelectric effect in antiferromagnetics,” *Sov. Phys. - JETP*, vol. 11, no. 3, p. 708, 1960.
- [3] R. D. King-Smith and D. Vanderbilt, “Theory of polarization of crystalline solids,” *Phys. Rev. B*, vol. 47, no. 3, pp. 1651–1654, 1993.
- [4] H. Schmid, “Multi-ferroic magnetoelectrics,” *Ferroelectrics*, vol. 162, no. 1, pp. 317–338, 1994.
- [5] N. A. Hill, “Why Are There so Few Magnetic Ferroelectrics?,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 104, no. 29, pp. 6694–6709, 2000.
- [6] T. Kimura, T. Goto, H. Shintani, K. Ishizaka, T. Arima, and Y. Tokura, “Magnetic control of ferroelectric polarization,” *Nature*, vol. 426, no. 6962, pp. 55–58, 2003.
- [7] M. M. Vopson, “Fundamentals of multiferroic materials and their possible applications,” *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.*, vol. 40, no. 4, pp. 223–250, 2015.
- [8] D. Fu, M. Itoh, S. Koshihara, D. Fu, M. Itoh, and S. Koshihara, “Dielectric, ferroelectric, and piezoelectric behaviors of AgNbO₃ – KNbO₃ solid solution,” *J. Appl. Phys.*, vol. 104104, pp. 1–6, 2009.
- [9] L. Liang, Y. L. Li, L. Chen, S. Y. Hu, and G. Lu, “A thermodynamic free energy function for potassium niobate,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 94, pp. 1–3, 2009.
- [10] G. Shirane, H. Danner, A. Pavlovic, and R. Pepinsky, “Phase Transitions in Ferroelectric KNbO₃,” *Phys. Rev.*, vol. 93, no. 4, p. 672, 1954.
- [11] H. Nagata, K. Matsumoto, T. Hirose, Y. Hiruma, and T. Takenaka, “Fabrication and electrical properties of potassium niobate ferroelectric ceramics,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 46, no. 10 B, pp. 7084–7088, 2007.
- [12] K. Min, F. Huang, X. Lu, Y. Kan, J. Zhang, S. Peng, Y. Liu, J. Su, C. Zhang, Z.

- Liu, and J. Zhu, “Room-temperature multiferroic properties of Co-doped KNbO₃ ceramics,” *Solid State Commun.*, vol. 152, no. 4, pp. 304–306, 2012.
- [13] G. Wang, M. Selbach, Y. Yu, and X. Zhang, “Hydrothermal synthesis and characterization of KNbO₃ nanorods,” *Cryst. Eng. Comm.*, pp. 1958–1963, 2009.
- [14] H. Ge, Y. Hou, M. Zhu, H. Wang, and H. Yan, “Facile synthesis and high density of single-crystalline KNbO₃ nanocubes with high dielectric constant,” *Chem. Commun.*, pp. 5137–5139, 2008.
- [15] I. Pribosic, D. Makovec, and M. Drofenik, “Formation of Nanoneedles and Nanoplatelets of KNbO₃ Perovskite during Templated Crystallization of the Precursor Gel,” *Chem. Mater.*, vol. 17, no. 3, pp. 2953–2958, 2005.
- [16] C. Lu, S. Lo, and Y. Wang, “Hydrothermal preparation of potassium niobate ceramic particles under supercritical conditions,” *Mater. Lett.*, vol. 55, pp. 121–125, 2002.
- [17] S. Raja, R. R. Babu, K. Ramamurthi, and S. M. Babu, “Room temperature ferromagnetic behavior, linear and nonlinear optical properties of KNbO₃ microrods,” *Ceram. Int.*, vol. 44, no. 3, pp. 3297–3306, 2018.
- [18] M. Marimuthu, S. K. Krishnaswamy, and C. Venkateswaran, “Mn doping instigated multiferroicity and magneto-dielectric coupling in,” no. December, pp. 1–8, 2015.
- [19] S. Raja, R. R. Babu, K. Ramamurthi, and K. Sethuraman, “Influence of Cr-doping on structural, morphological, optical, dielectric and magnetic properties of KNbO₃ ceramics. Influence of Cr-doping on structural, morphological, optical, dielectric and magnetic properties of KNbO₃ ceramics,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 213, no. April, pp. 130–139, 2018.
- [20] Z. Pezeshki-nejad, S. Alikhanzadeh-arani, and M. A. Kashi, “Magnetic phase tuning of diluted Fe-doped CuO nanoparticles through annealing temperature as characterized by first-order,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. In press, 2019.
- [21] V. Mihalache, M. Cernea, and I. Pasuk, “Relationship between ferromagnetism and structure and morphology in un-doped ZnO and Fe-doped ZnO powders

- prepared by hydrothermal route,” *Curr. Appl. Phys.*, vol. 17, no. 8, pp. 1127–1135, 2017.
- [22] Y. Liu, Y. Yang, J. Yang, Q. Guan, H. Liu, and L. Yang, “Intrinsic ferromagnetic properties in Cr-doped ZnO diluted magnetic semiconductors,” *J. Solid State Chem.*, vol. 184, no. 5, pp. 1273–1278, 2011.
- [23] W. Prellier, A. Fouchet, and B. Mercey, “Oxide-diluted magnetic semiconductors : a review of the experimental status,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 15, pp. R1583–R1601, 2003.
- [24] Y. Matsumoto, Y. Matsumoto, M. Murakami, and T. Shono, “Room-Temperature Ferromagnetism in Transparent Transition Metal–Doped Titanium Dioxide,” *Science (80-.)*, vol. 291, pp. 854 – 856, 2001.
- [25] S. A. Ahmed and S. H. Mohamed, “Corrigendum to ‘‘ Room temperature ferromagnetism behaviour of Sn_{1-x}MnxO₂ powders,’’” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 324, no. 6, p. 1265, 2012.
- [26] D. Khomskii, “Classifying multiferroics: Mechanisms and effects,” *Physics (College. Park. Md).*, vol. 2, no. 20, 2009.

CAPÍTULO 3

MÉTODO EXPERIMENTAL

En este capítulo se da a conocer el proceso experimental que se desarrolló en el presente trabajo de investigación el cual tiene como objetivo determinar el efecto del dopaje de Cr sobre las propiedades eléctricas, magnéticas y magnetoelectricas de muestras policristalinas de KNbO_3 . En primera instancia, se realizó la fase de síntesis en polvo y proceso de fabricación del material en bloque de $\text{KNb}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ ($x = 0.00, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04$ y 0.05). Posteriormente se procede a la caracterización estructural, las muestras se midieron con un difractómetro de rayos X y morfológicamente con un microscopio electrónico de barrido. Finalmente, se realizaron medidas eléctricas, magnéticas y magnetoelectricas a partir de curvas de Polarización en función del Campo Eléctrico, Magnetización en función del Campo Magnético y Polarización en función del Campo Eléctrico en presencia de campo magnético, respectivamente. A continuación, se presenta el desarrollo del experimento en las dos fases propuestas: síntesis y caracterización.

3.1. SÍNTESIS

La síntesis del compuesto $\text{KNb}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ ($x = 0.00, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04$ y 0.05) se obtuvo por el método de reacción de estado sólido (ver capítulo 2). Para conseguir el compuesto deseado, se utilizaron precursores de alta pureza como K_2CO_3 (99.997%), Nb_2O_5 (99.9985%) y Cr_2O_3 (99.9985%), los cuales reaccionan de la siguiente manera:



Utilizando la reacción química 3.1, las cantidades necesarias de cada reactivo para obtener 500 mg de material en verde de $\text{KNb}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ de cada composición, se muestran en la tabla 2.

Tabla 2. Cantidades de reactivo para el producto $\text{KNb}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ ($x = 0.00, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04$ y 0.05)

x	K_2CO_3 (mg)	Nb_2O_5 (mg)	Cr_2O_3 (mg)
0.00	0.268736	0.516851	0
0.01	0.269348	0.512848	0.002962

0.02	0.269963	0.508827	0.005939
0.03	0.270581	0.504788	0.008929
0.04	0.271203	0.500729	0.011933
0.05	0.271825	0.496653	0.014950

Las diferentes cantidades en miligramos de los reactivos calculados para cada composición mostrados en la tabla 2, se midieron en una balanza analítica *Adventurer Ohaus* de cuatro cifras significativas. Posteriormente, los reactivos se mezclaron y maceraron en un mortero de ágata durante 1 hora, y fueron depositados en portamuestras de alúmina para su primer proceso térmico. El proceso es mostrado en la figura 3.1.



Figura 3.1: Balanza, mortero de ágata y porta muestra de alúmina.

Esta ruta se llevó a cabo para todas las composiciones de $\text{KNb}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$. Los tratamientos térmicos se realizaron en el horno tubular *GERO D-7531 Neuhausen* del Laboratorio de Física de Bajas Temperaturas (FISBATEM) de la Universidad del Cauca, ver figura 3.2.

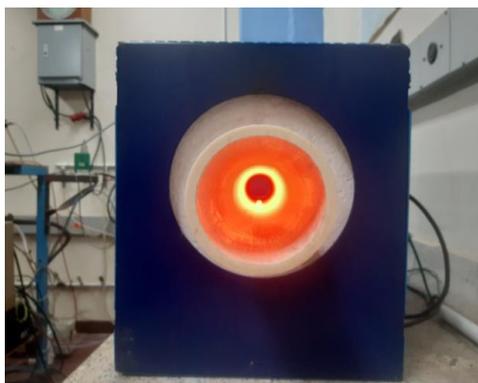


Figura 3.2: Horno tubular con muestra.

Este horno cuenta con un controlador de temperatura de la empresa *Eurotherm* que permite realizar los perfiles térmicos en atmosfera de aire. La figura 3.3 muestra el primer tratamiento térmico al cual fueron sometidas todas las muestras de $\text{KNb}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ en polvo, en donde las rampas de calentamiento y enfriamiento fueron de $3\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, hasta alcanzar y mantenerse en $150\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h, $600\text{ }^\circ\text{C}$ por 4 h y $900\text{ }^\circ\text{C}$ por 6 h; finalmente las muestras se enfrían de manera controlada, hasta llegar a temperatura ambiente.

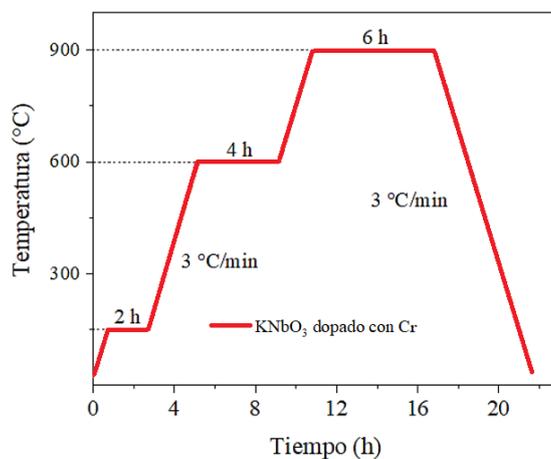


Figura 3.3: Perfil térmico para la síntesis de $\text{KNb}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ en polvo.

A continuación de este proceso térmico, las muestras calcinadas son molidas nuevamente en un mortero de ágata durante 2 h y son sometidas a medidas de DRX (sección 3.1.1), con el fin de corroborar la obtención de la estructura cristalina del KNbO_3 . El perfil térmico fue determinado teniendo en cuenta algunos estudios reportados en la literatura

[1]–[3] y modificados a partir de la experimentación por medio de análisis de difractogramas DRX hasta encontrar la fase cristalina deseada sin fases espurias.

Continuando con el proceso de fabricación de muestras $\text{KNb}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ ($x = 0.00, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04$ y 0.05), para obtener el material en bloque, se utilizó un troquel de 5 mm de diámetro y se aplicó durante 1 minuto presiones de 3 Ton para cada pastilla. En la figura 3.4 se observa la molienda a los polvos calcinados, prensa Carver y troquel de 5 mm de diámetro, pastillas listas para el proceso de sinterizado (segundo tratamiento térmico) y pastillas en horno.

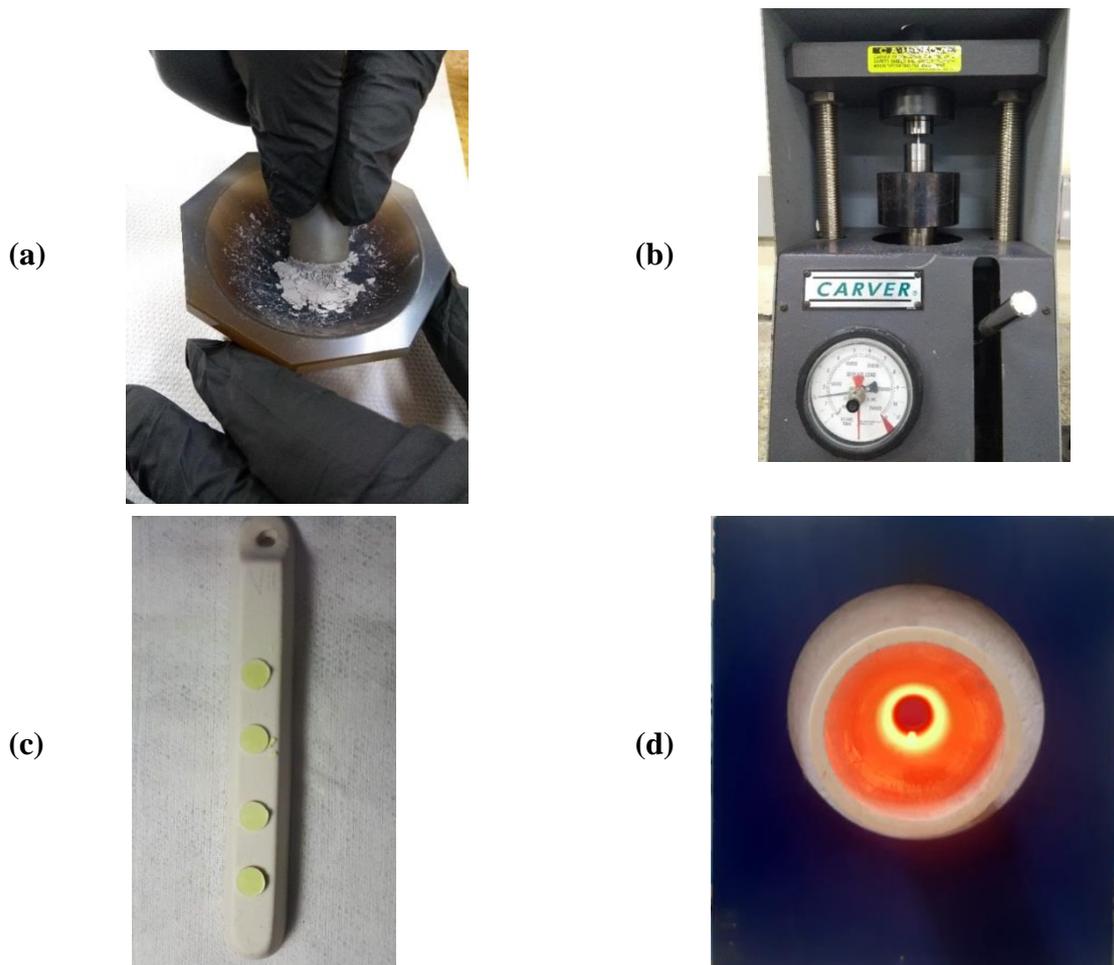


Figura 3.4: (a) Molienda de polvos con primer tratamiento térmico, (b) Prensa hidráulica y troquel, (c) pastillas de $\text{KNb}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ y (d) pastillas en horno.

Las pastillas fabricadas fueron sometidas a un proceso de sinterización con el perfil térmico presentado en la figura 3.5. Este proceso se llevó a cabo en el horno de la figura 3.2 en atmósfera de aire. Como se puede observar en la figura 3.5, la rampa de

calentamiento y enfriamiento es de 3°C/min, hasta alcanzar y mantenerse en 600°C y 900°C por 6 h, en las muestras dopadas y sin dopar, respectivamente.

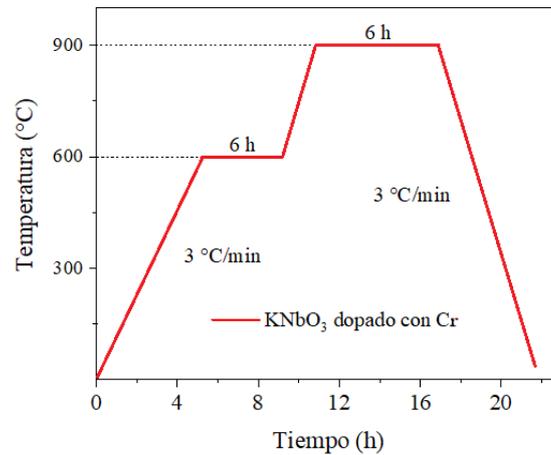


Figura 3.5: Perfil térmico para la sinterización del material el bloque de $\text{KNb}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$.

Finalmente, después del proceso de sinterización se obtuvieron pastillas cerámicas de $\text{KNb}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$, con dimensiones aproximadas de 5 mm diámetro y 1 mm espesor. En la figura 3.6 se observa algunas de las muestras cerámicas con las diferentes concentraciones, $\text{KNb}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ ($x = 0.00, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04$ y 0.05).

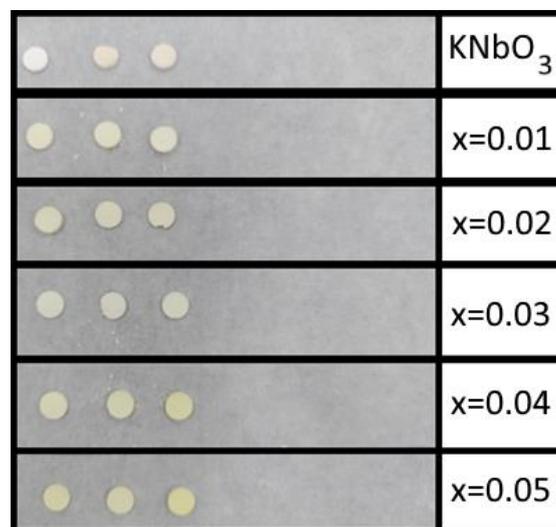


Figura 3.6: pastillas sinterizadas de $\text{KNb}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$.

Los métodos y procesos de caracterización de todas las muestras fabricadas se detallan en la siguiente sección.

3.2. CARACTERIZACIÓN

3.2.1. Difracción de Rayos X

La técnica generalmente usada para estudiar la estructura cristalina de los materiales es la difracción de rayos X (DRX). En 1913 W. H. y W. L. Bragg encontraron que sustancias con formas macroscópicas cristalinas al ser irradiadas por rayos X daban patrones notablemente característicos, es decir, picos intensos de la radiación dispersada para cierta longitud de onda y dirección del haz incidente [4]. La longitud de onda de los rayos X está en un rango de 10 pm a 10 nm, al incidir sobre un material que tiene sus distancias interatómicas del orden de Angstrom (\AA), logra reflejarse especularmente en los planos cristalinos paralelos de los átomos produciendo una interferencia entre los rayos reflejados.

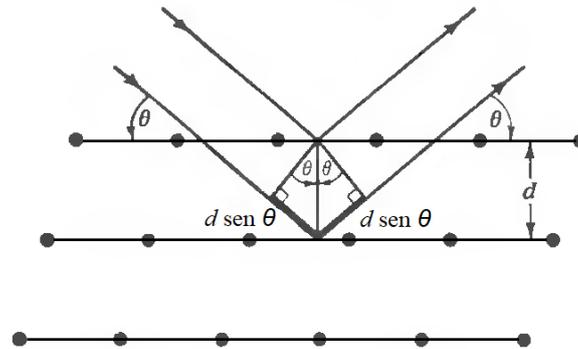


Figura 3.7: Reflexión de Bragg [4].

En la figura 3.7, se observa la onda incidente y reflejada, la diferencia de recorridos es de $2d \sin \theta$, siendo d la distancia entre los planos y θ el ángulo que forman los rayos con la superficie del material; en esta reflexión especular el ángulo de incidencia es igual al ángulo de reflexión, así, los picos de intensidad encontrados experimentalmente se obtienen cuando diferencia de los recorridos es múltiplo de la longitud de onda (λ) provocando una interferencia constructiva [5], representar así:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (3.2)$$

Esta ecuación es consecuencia de la periodicidad de la red cristalina, es conocida como la ley de Bragg y se cumple para $\lambda \leq 2d$.



Figura 3.8: Difractómetro de Rayos X

El equipo de difracción empleado para el estudio de la fase cristalina del sistema $\text{KNb}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ ($x = 0.00, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04$ y 0.05) fue el difractómetro *Pro PANalytical X'Pert* con radiación $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda = 0,15418$ nm) en la configuración estándar θ - 2θ , ver figura 3.8. Se realizaron DRX al material de estudio en polvo.

3.2.2. Microscopía Electrónica de Barrido

La microscopía electrónica de barrido (MEB o SEM por sus siglas en inglés), permite conocer y caracterizar materiales orgánicos e inorgánicos en escala micrométrica y nanométrica. Su funcionamiento se debe principalmente a un haz de electrones producido en una columna al vacío (aprox. 10^{-6} torr), el cual puede estar dirigido y enfocado sobre un pequeño punto de la muestra o hacer recorridos sobre una pequeña área de la superficie gracias a sus bobinas de barrido. Si la muestra no es conductora, esta se recubre con una capa muy fina de oro por medio de la técnica de pulverización catódica - sputtering. Ahora, los tipos de señales producidas por la interacción del haz de electrones con la muestra conductora generan las siguientes partículas: electrones secundarios, electrones retrodispersados, rayos X, electrones de Auger, cátodo luminiscencia y electrones transmitidos si la muestra es muy delgada, ver figura 3.9. Con estas señales se obtienen características topográficas de la superficie, cristalografía, composición, etc. [6]

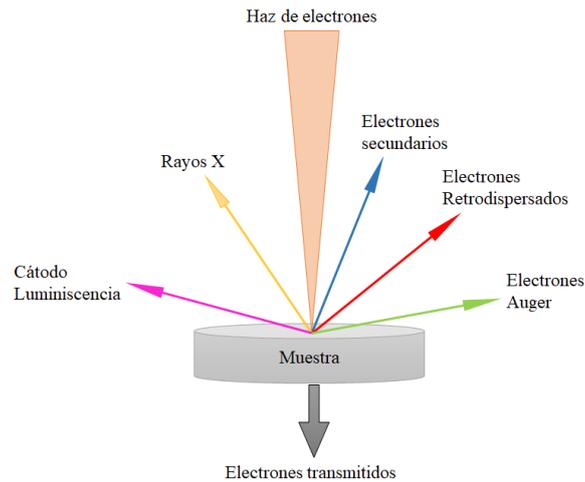


Figura 3.9: Señales generadas por la incidencia de un haz de electrones en MEB.

El equipo MEB cuenta con módulos de detección que son los encargados de transformar las señales analógicas y transfórmalas en imágenes y datos. Los sistemas de detección son: detector de electrones secundarios (SEI), detector de electrones retrodispersados (BEI) y detector de energía dispersiva (EDS). El SEI obtiene las imágenes de alta resolución, el BEI la topografía de la superficie y el EDS a partir de la detección de rayos X la composición de los elementos químicos de la muestra.



Figura 3.10: Microscopio electrónico de barrido.

Las medidas de caracterización morfológica y de composición para el compuesto $\text{KNb}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ ($x = 0.00, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04$ y 0.05) en polvo, se realizó en el MEB (figura 3.10) del Centro de Excelencia en Nuevo Materiales (CENM) de la Universidad del Valle. Se hizo necesario recubrir las muestras con una capa muy fina de oro ya que el material posee una resistencia eléctrica del orden de los $\text{G}\Omega$.

3.2.3. Polarización vs Campo Eléctrico ($H = 0$ y $H \neq 0$)

La ferroelectricidad es una propiedad de ciertos materiales que tienen una polarización eléctrica espontánea que puede revertirse mediante la aplicación de un campo eléctrico externo [7]. El equipo utilizado para medir la polarización eléctrica en función del campo eléctrico (P vs E) tiene como base un circuito Sawyer-Tower (figura 3.11), ideal para este tipo de medida. Los parámetros del circuito Sawyer-Tower son $R_1 = 17.94 \text{ k}\Omega$ (resistencia de equilibrio), $R_2 = 19.2 \text{ M}\Omega$ (resistencia de seguridad), $C_1 = 0.5 \text{ }\mu\text{F}$ (condensador de referencia) y C_x es la capacitancia de muestra cilíndrica con espesor d y área A . Una señal triangular de 100 Hz proveniente de un generador de señal Rigol Modelo DG-1022, se amplificó a voltajes entre 100 V - 450 V pico a pico y se dispuso la muestra quedando vinculada al circuito Sawyer-Tower. La señal de referencia de tensión $U_x \approx (R_1 / R_1 + R_2) dE$ y la señal de respuesta de muestra $U_y \approx (A / C_1) P$ son llevadas a un osciloscopio Rigol DS1052E. La adquisición de datos se hizo por medio de la interfaz GPIB de la National Instruments y procesados en la plataforma LabVIEW para la presentación gráfica. La curva característica de histéresis de cada material tiene como parámetros experimentales la geometría de la muestra, el campo eléctrico aplicado, la frecuencia y el desfase que exista entre las dos señales.

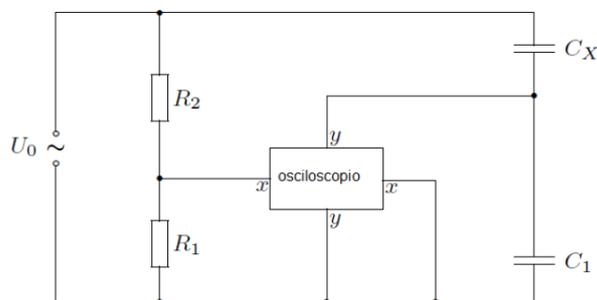


Figura 3.11: Circuito Sawyer-Tower.

La obtención de las curvas de histéresis P vs E con ($H \neq 0$) o sin ($H = 0$) presencia de campo magnético de las pastillas de $\text{KNb}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x = 0.00, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04$ y 0.05) se realizó mediante el montaje experimental que se observa en la figura 3.12. Cada muestra se preparó realizando un recubrimiento en sus caras con pintura de plata (conductive silver paint SPI) simulando un capacitor de placas paralelas. En la figura 3.12 se muestra una pastilla ajustada sobre el portamuestra y el esquema de la medida con las direcciones del campo eléctrico y magnético aplicado.

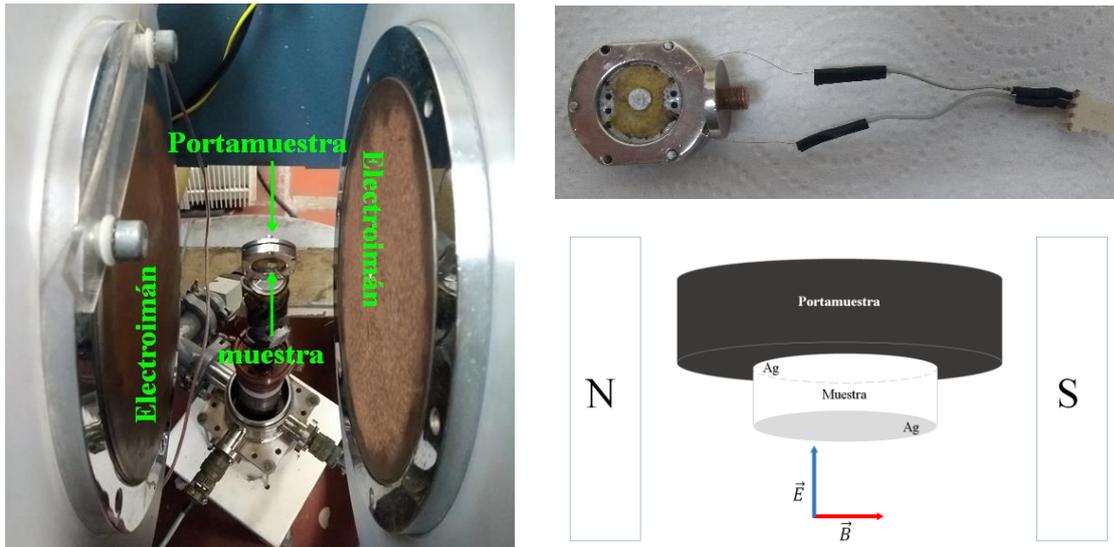


Figura 3.12: Montaje experimental para la medida de Polarización vs Campo eléctrico con o sin campo magnético externo, portamuestra y esquema.

El estudio de las propiedades ferroeléctricas y magnetoeléctricas se realizó mediante la obtención de curvas de polarización en función del campo eléctrico aplicado con $H = 0$ y $H \neq 0$, respectivamente. Las medidas fueron realizadas a temperatura ambiente y presión atmosférica.



Figura 3.13: Equipo de caracterización eléctrica y magnetoeléctrica.

El polarímetro utilizado se muestra en la figura 3.13. Este equipo hace parte del laboratorio de Física de Bajas Temperaturas (FISBATEM) la Universidad del Cauca.

3.2.5. Magnetización vs Campo Magnético

Para determinar el efecto del dopaje con Cr en las propiedades magnéticas de KNbO_3 fue analizada mediante medidas de Magnetización vs Campo magnético (M vs. H). Para lograr esta medida se utilizó un magnetómetro de muestra vibrante (VSM por sus siglas en inglés). Esta medida se basa en la ley de Faraday que establece que el cambio de flujo magnético sobre una bobina genera una fuerza electromotriz inducida. Así, la muestra a estudiar se hace oscilar en una dirección preferencial en la cercanía de unas bobinas receptoras, por lo que, esta oscilación genera un cambio de flujo magnético en el interior de las bobinas. En efecto, se inducirá un voltaje en las bobinas proporcional a la magnetización de la muestra. La magnetización de la muestra puede ser variada utilizando un campo magnético externo (H) generado por un electroimán. En la Figura 3.15 se muestra un esquema simple de la ubicación de la muestra y de las bobinas en el VSM.

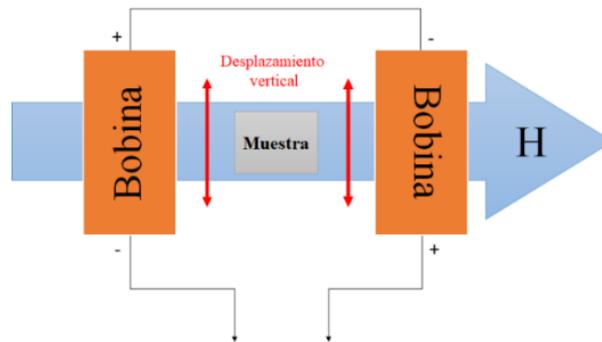


Figura 3.14: Esquema del funcionamiento de magnetómetro de muestra vibrante.

Cada muestra de $\text{KNb}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ fue pesada y dispuesta en el porta muestras del equipo. Todas las medidas de M vs. H se realizaron a temperatura ambiente con campos magnéticos de 1 T.



Figura 3.15: Magnetómetro de muestra vibrante.

El equipo utilizado fue el VSM modelo *VersaLab* perteneciente al Grupo de Física de Materiales - (GFM) de la Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia - UPTC. ver figura 3.16.

Referencias

- [1] H. Nagata, K. Matsumoto, T. Hirose, Y. Hiruma, and T. Takenaka, "Fabrication and electrical properties of potassium niobate ferroelectric ceramics," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 46, no. 10 B, pp. 7084–7088, 2007.
- [2] K. Min, F. Huang, X. Lu, Y. Kan, J. Zhang, S. Peng, Y. Liu, J. Su, C. Zhang, Z. Liu, and J. Zhu, "Room-temperature multiferroic properties of Co-doped KNbO₃ ceramics," *Solid State Commun.*, vol. 152, no. 4, pp. 304–306, 2012.
- [3] S. Raja, R. R. Babu, K. Ramamurthi, and K. Sethuraman, "Influence of Cr-doping on structural , morphological , optical , dielectric and magnetic properties of KNbO₃ ceramics In fl uence of Cr-doping on structural , morphological , optical , dielectric and magnetic properties of KNbO₃ ceramics," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 213, no. April, pp. 130–139, 2018.
- [4] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid State Physics*, Harcourt,. Orlando Florida, 1976.
- [5] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 8th ed. 2005.
- [6] J. Goldstein, D. Newbury, D. Joy, C. Lyman, P. Echlin, E. Lifshin, J. Michae, and L. Sawyer, *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, 3 ed. New York, 2003.
- [7] A. Kumar Bain and P. Chand, *Ferroelectrics*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2017.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS Y ANÁLISIS

En este capítulo se presentan las diferentes medidas para la caracterización del material $\text{KNb}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ ($x = 0.00, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04$ y 0.05), las cuales fueron analizadas y discutidas con el fin de determinar su comportamiento eléctrico, magnético y magnetoeléctrico a temperatura ambiente. Las medidas realizadas fueron: Difracción de Rayos X, Microscopia Electrónica de Barrido, Espectrometría de Dispersión de Energía de Rayos X, Polarización Eléctrica vs Campo Eléctrico, Espectroscopía de Impedancia Compleja, Magnetización vs Campo Magnético, Polarización Eléctrica vs Campo Eléctrico en presencia de campo magnético.

4.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS X

El estudio de las propiedades estructurales del material $\text{KNb}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ ($x = 0.00, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04$ y 0.05) se realizó mediante la técnica de difracción de rayos X (DRX). El equipo utilizado fue el difractómetro *Panalytical X'Pert* con radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.542 \text{ \AA}$) en una configuración estándar θ - 2θ . Los DRX se efectuaron sobre las muestras en polvo en la figura 4.1; el proceso de síntesis con sus respectivos perfiles térmicos fue especificados en la sección 3.1. Cabe resaltar que se midieron DRX a todas las muestras del material KNbO_3 KNBO_3 dopado con las diferentes concentraciones de cromo, con el fin de determinar las fases deseadas. En la figura 4.1 (a), se observan los difractogramas del $\text{KNb}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ en las diferentes concentraciones de Cr para el material en polvo, donde se encontraron los picos de difracción (101), (010), (111), (012), (220), (020), (212), (121), (022), (202), (222), (132), (402) y (113); picos característicos de la fase ortorrómbica del compuesto KNbO_3 a temperatura ambiente.

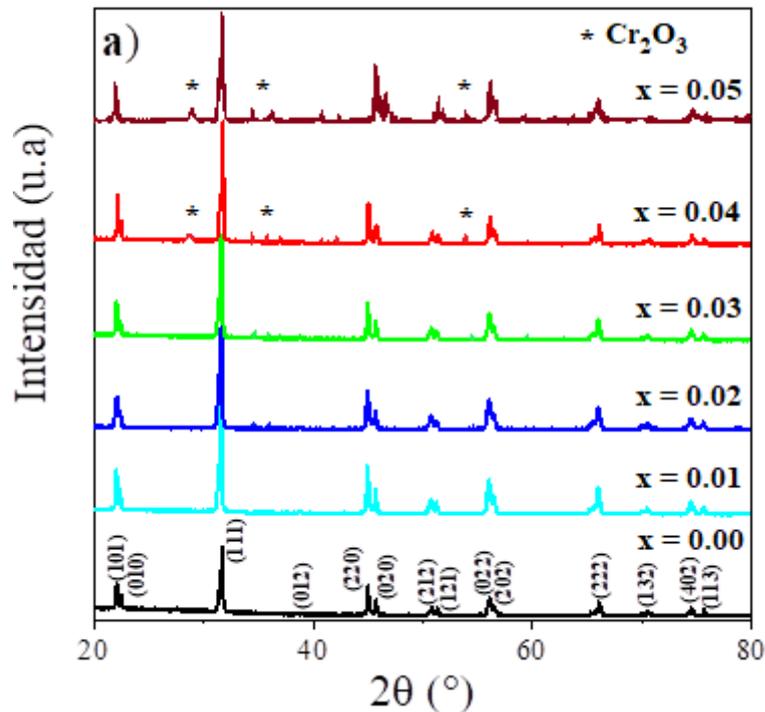


Figura 4.1: DRX para las muestras policristalinas en polvo de $\text{KNb}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$.

La identificación de las fases cristalinas y sus respectivos planos cristalinos para cada DRX medido se llevó a cabo mediante el software, *Match! 3* (ver figura 4.2), donde se pudo determinar la evolución de la fase cristalina deseada. Se realizó la preparación de las muestras mediante mezclado y macerado por 2 horas, con el fin de obtener la homogeneidad de la muestra en polvo, se aplicó presión de 3 Ton durante un tiempo de 1 min en el troquel para obtener material en bloque (pastillas sin laminación en sus caras, ni fracturas) y una resistencia mecánica que permitiera la manipulación. Los perfiles térmicos se realizaron teniendo en cuenta los estudios reportados en la literatura [1]–[3] sin embargo en cuanto a las rampas de temperatura se aplicaron según la experiencia de los trabajos realizados previamente, con el fin de obtener la fase deseada.

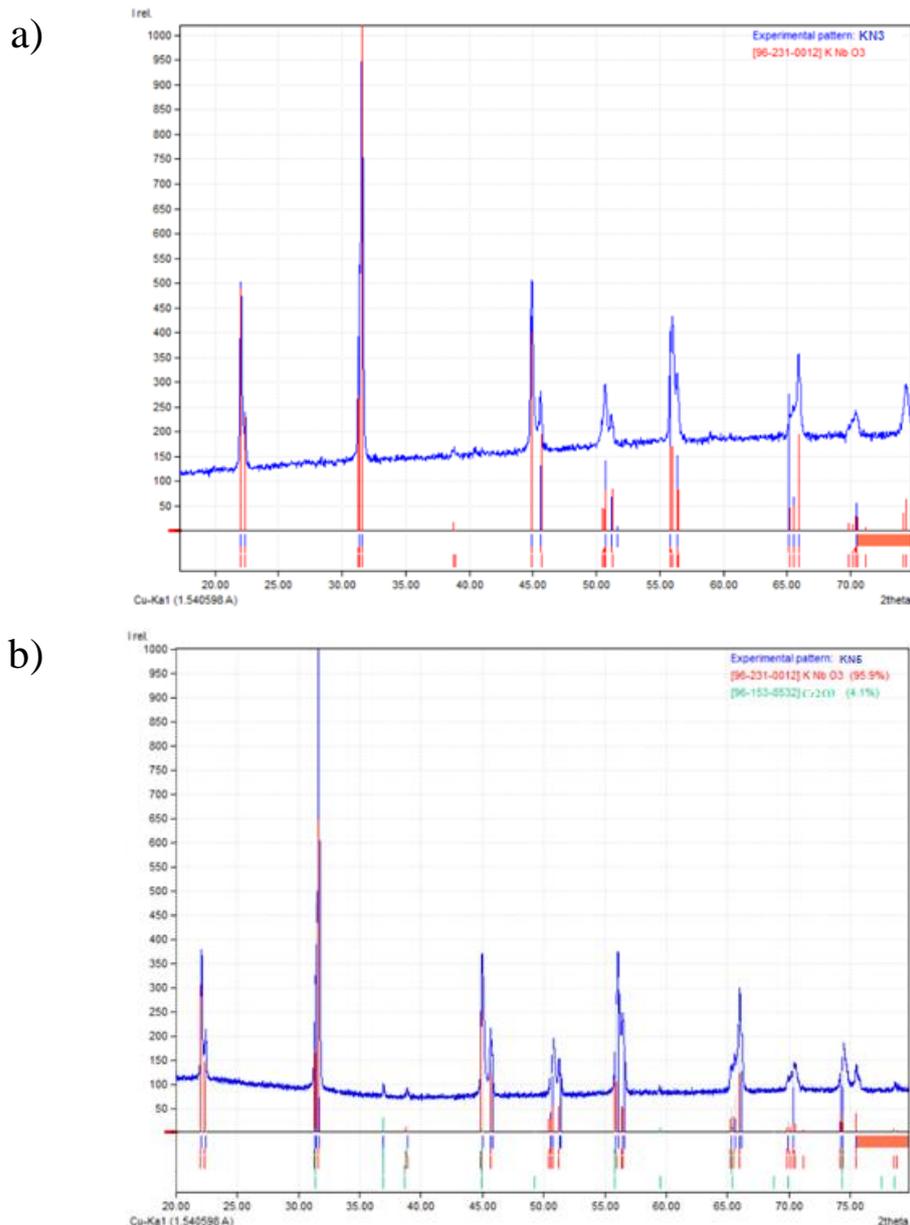


Figura 4.2: Identificación de fases cristalinas por medio del software Match 3!. (a) $\text{KNb}_{0.97}\text{Cr}_{0.03}\text{O}_3$ y (b) $\text{KNb}_{0.95}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_3$.

La fase cristalina identificada fue la ortorrómbica con grupo espacial Bmm2, sin fases secundarias para las muestras puras ($x = 0$) e inicialmente con una fase secundaria de Cr_2O_3 en todas las muestras dopadas, esto se presenta posiblemente debido a una reacción química incompleta del reactivo inicial (Cr_2O_3) por el inadecuado perfil térmico, lo cual no permitió introducir los iones de Cr en la estructura cristalina de KNbO_3 . Con las diferentes variaciones del perfil térmico y teniendo en cuenta que la síntesis del KNbO_3 se dificulta por la volatilidad del óxido de potasio (K_2O) a temperaturas cercanas a $900\text{ }^\circ\text{C}$ [1], se logró eliminar la fase espuria para las muestras dopadas con $x = 0.01, 0.02$ y 0.03 , sin embargo, para las muestras con $x = 0.04$ y 0.05 no fue posible eliminar en su

totalidad esta fase no deseada en los ángulos 37.08° y 59.60° . Ahora, es probable que la aparición de esta fase secundaria esté relacionada con el límite de solubilidad de los iones de Cr en la matriz de KNbO_3 , de este modo, el límite de solubilidad de los iones de Cr está por debajo del 4%.

El tamaño promedio del cristalito se calculó por medio de la ecuación de Scherrer [4]:

$$t = \frac{k\lambda}{\beta \sin\theta} \quad 4.1$$

donde k (0.9) es el factor de forma, λ es la longitud de onda de rayos X (1.542 \AA), β es el ancho de la mitad del pico máximo y θ es el ángulo de difracción del pico. En la tabla 3 se muestran los parámetros estructurales encontrados para las muestras de KNbO_3 dopadas con Cr; se pudo determinar el tamaño del cristal realizando los cálculos sobre el plano difractado (111). El tamaño del cristalito crece a medida que aumenta el dopaje de las muestras policristalinas del KN con Cr. Esto indica que, al introducir el dopaje la sustitución de iones de Cr^{+3} ($0,61 \text{ \AA}$) por los iones de Nb^{+5} ($0,69 \text{ \AA}$) en la matriz KNbO_3 , posiblemente generan deformaciones en la red cristalina que favorecen el cambio en las propiedades de la estructura por el ordenamiento de los átomos.

4.2. REFINAMIENTO RIETVELD

El método Rietveld ha sido ampliamente estudiado en patrones de difracción de neutrones y rayos X, utilizado principalmente para obtener con una alta precisión parámetros de red, tamaño del cristal, fases cristalinas, entre otros. En esta investigación fue de gran utilidad este método, ya que con el refinamiento Rietveld a partir de DRX se pueden determinar los parámetros estructurales de las muestras estudiadas.

El refinamiento Rietveld fue guiado por dos elementos fundamentales. El primero fue el ajuste entre los datos experimentales y los valores calculados, cuantificados por los parámetros del factor R, que fueron: el ajuste χ^2 , el parámetro refinado ponderado (R_{wp}) y el refinamiento de mínimos cuadrados (R_p). Así, para lograr un buen ajuste se sugieren las siguientes condiciones: $3 < \chi^2 < 7.9$, $R_{wp} < 0.1$ y $R_p < 0.1$ [5]; los valores cuantitativos obtenidos son mostrados en la tabla 3 y fueron arrojados por el software *General Structure Analysis System (GSAS)*, con el cual se realizó dicho refinamiento, es evidente una correspondencia en los picos característicos del material, sin embargo los valores de

χ^2 y R_p no se ajustaron como se esperaba al modelo matemático, probablemente por la aparición de una fase secundaria.

Tabla 3. Parámetros estructurales y factor R de muestras policristalinas de $\text{KNb}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$.

Composición $\text{KNb}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$	Tamaño del cristalito plano (111) (nm)	Parámetros de red (Å)	Volumen celda unitaria (Å ³)	χ^2	R_{wp}	R_p
Parámetros Estructurales				Parámetros factor R refinamiento Rietveld		
$x = 0.00$	24,89	a = 5.7030 b = 3.9883 c = 5.7176	130.04	3.635	0.0579	0.0444
$x = 0.01$	42,27	a = 5.7018 b = 3.9858 c = 5.7101	129.76	6.055	0.0835	0.0585
$x = 0.02$	41,55	a = 5.7000 b = 3.9856 c = 5.7060	129.81	7.032	0.0827	0.0592
$x = 0.03$	52,32	a = 5.6987 b = 3.9795 c = 5.7143	129.59	7.895	0.0894	0.0607
$x = 0.04$	38,73	a = 5.7024 b = 3.9806 c = 5.7104	129.62	6.684	0.0882	0.0629
$x = 0.05$	30,98	a = 5.6983 b = 4.0346 c = 5.7359	131.87	2.493	0.2306	0.1812

En general, para este análisis con el software *GSAS* se necesitaron tres tipos de archivos, el experimental (.RAW), un archivo con la información cristalográfica (.CIF número ICSD 14363) y el archivo con los parámetros instrumentales (.PRM).

El segundo elemento tenido en cuenta fue el ajuste sobre la gráfica experimental, la calculada y su diferencia, se realiza el ajuste mediante el software *Origin8.5* y los resultados se pueden observar en la figura 4.3. Estas gráficas demuestran que se obtuvieron las fases cristalinas debido a la correspondencia de cada uno de los picos característicos del material según reportes encontrados en la literatura [3]. Es por ello que se toman como referencia todos los valores arrojados por el software.

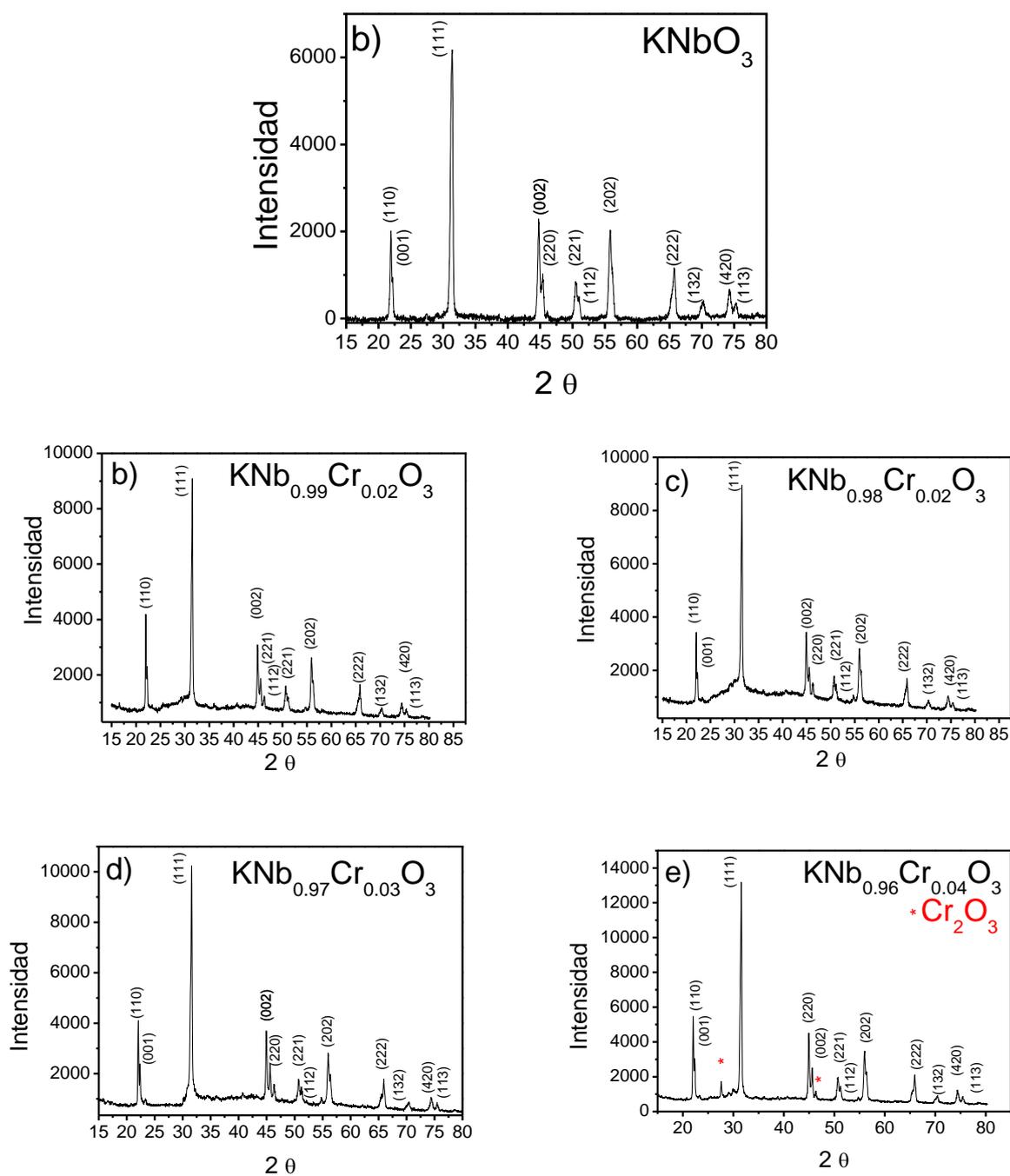


Figura 4.3: Refinamiento Rietveld para las muestras policristalinas de $\text{KNb}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$: (a) $x = 0.00$, (b) 0.01 , (c) 0.02 , (d) 0.03 y (e) 0.04 .

Los parámetros estructurales detallados en la tabla 3, muestran que los parámetros de red y el volumen de la celda unitaria presentan cambios a medida que se incrementa el dopaje de Cr. Teniendo en cuenta los resultados y comparando con los reportados en la literatura, se puede afirmar que, mediante la técnica de fabricación llevada a cabo en este proyecto

se favorece la entrada de los iones Cr^{+3} (0,61 Å) en los sitios de Nb^{+5} (0,69 Å) en la matriz de KNbO_3 .

4.3 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO Y ESPECTROMETRÍA DE DISPERSIÓN DE ENERGÍA DE RAYOS X

Para estudiar y comprender la evolución de la estructura debido al dopaje con Cr en las muestras policristalinas de KNbO_3 , se obtuvieron micrografías de 5 kX de aumento utilizando la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM), como se describe en la Sección 3.2.2. La Fig. 4.4 permite determinar que la topografía de la superficie de la muestra se ve significativamente afectada por el dopaje con Cr. Se observó que las partículas tenían una geometría no homogénea, aumentando de tamaño al aumentar el dopaje; además, se observaron algunos aglomerados.

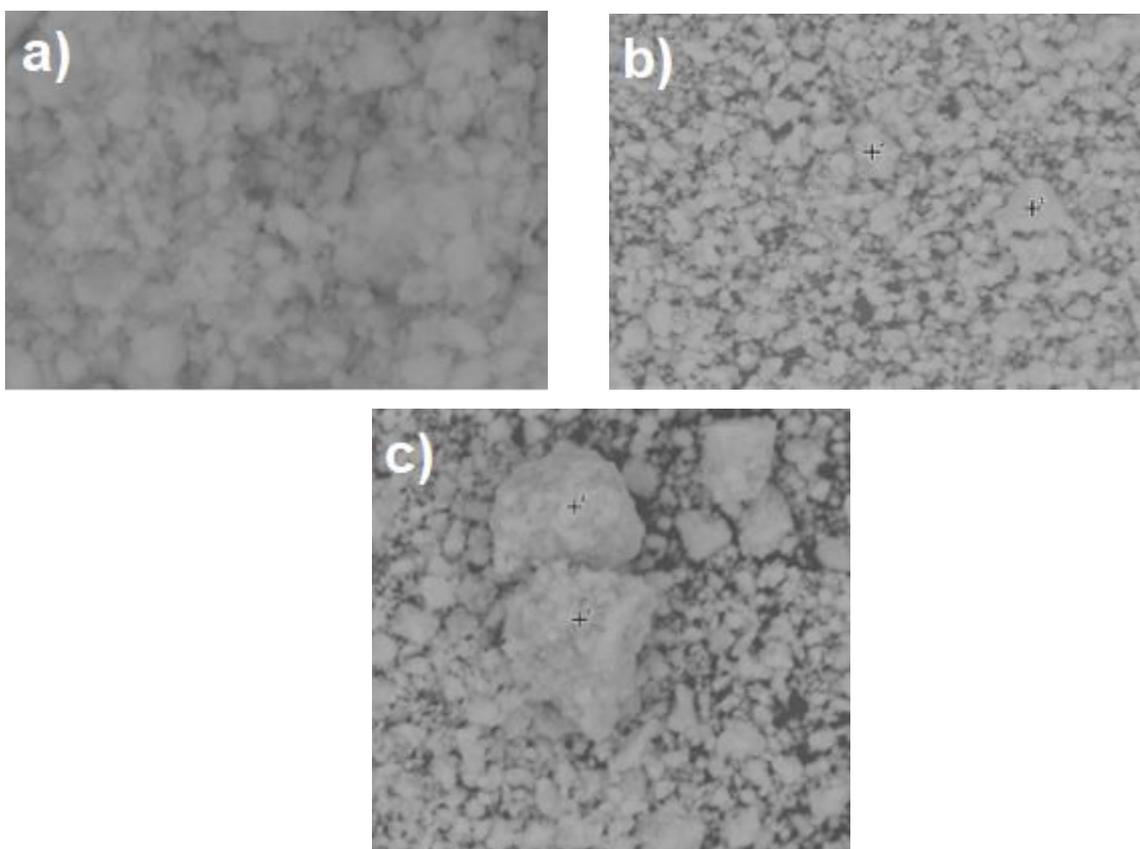


Figura 4.4: MEB de muestras policristalinas de $\text{KNb}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$. (a) $x = 0.00$, (b) 0.03 y (c) 0.05

El diámetro y el área de grano de las partículas no uniformes se obtuvieron a partir de un procesamiento digital de imágenes. El proceso tuvo como principio identificar las partículas que estaban claramente definidas y que no presentaban apantallamiento por otras partículas (ver figura 4.5 a), esto con el fin de disminuir el error de la medida.

Posteriormente se ajustó el brillo y contraste en su mínimo valor dando como resultado la imagen observada en la figura 4.5 (b). Este proceso se realizó con el software *Paint.net*.

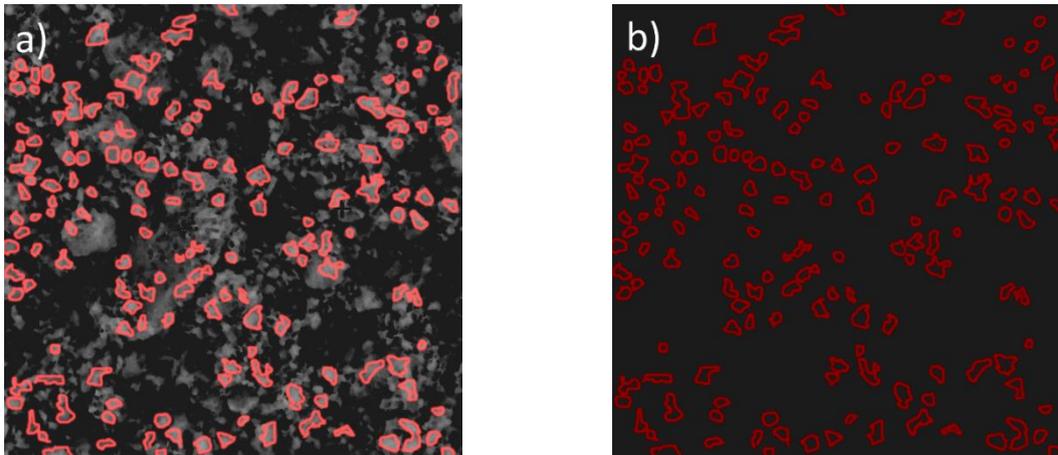


Figura 4.5: (a) Identificación de las partículas claramente definidas de las muestras policristalinas de KNbO_3 . (b) Ajuste de la imagen en brillo y contraste.

Los valores de diámetro y área son adquiridos mediante el software *Image pro plus*. En este software primero se realizó una calibración espacial para 5 kX, seguido de los ajustes pertinentes para obtener las medidas requeridas. La figura 4.6 muestra la medida de diámetro para una muestra KNbO_3 .

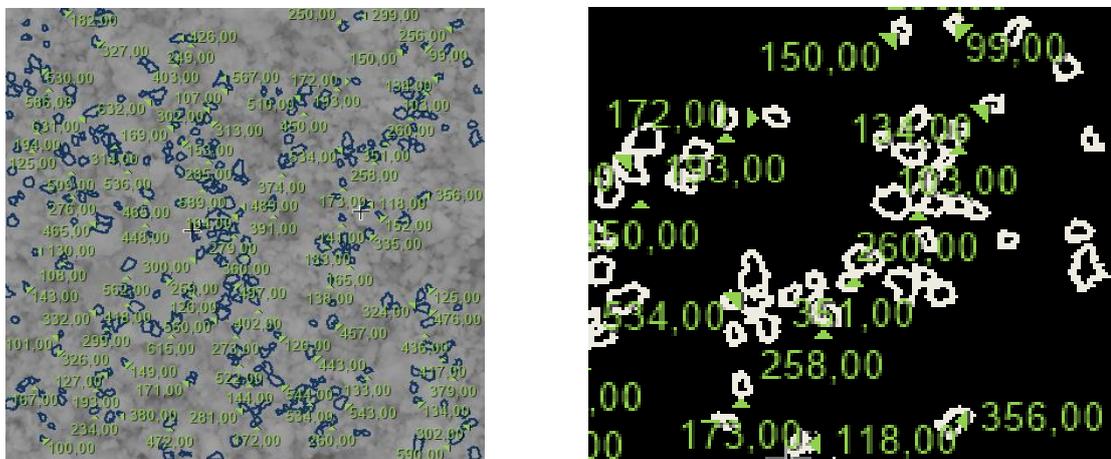


Figura 4.6: (Izquierda) Medida de diámetro de la muestra de KNbO_3 . (Derecha) Ampliación de la imagen en una región.

El resultado de este proceso se visualiza en la figura 4.7. El diámetro de las partículas disminuye a medida que aumenta el dopaje de Cr en la matriz de KNbO_3 , más aún, para las muestras dopadas, que pasan de tener un tamaño de grano promedio de 110.6 nm a 81.7nm. Así mismo ocurre con el área de los granos, pasan de tener un área promedio de $1.35 \mu\text{m}^2$ a $0.76 \mu\text{m}^2$. Con estos resultados podemos afirmar que los procesos de

nucleación se ven favorecidos por el dopaje de Cr lo que soporta la respuesta del material superparamagnético. Un comportamiento similar fue reportado en el $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$ dopado con Ga, encontrando que las propiedades dieléctricas en un material ferroeléctrico cambian principalmente por la distribución del tamaño de partícula [6].

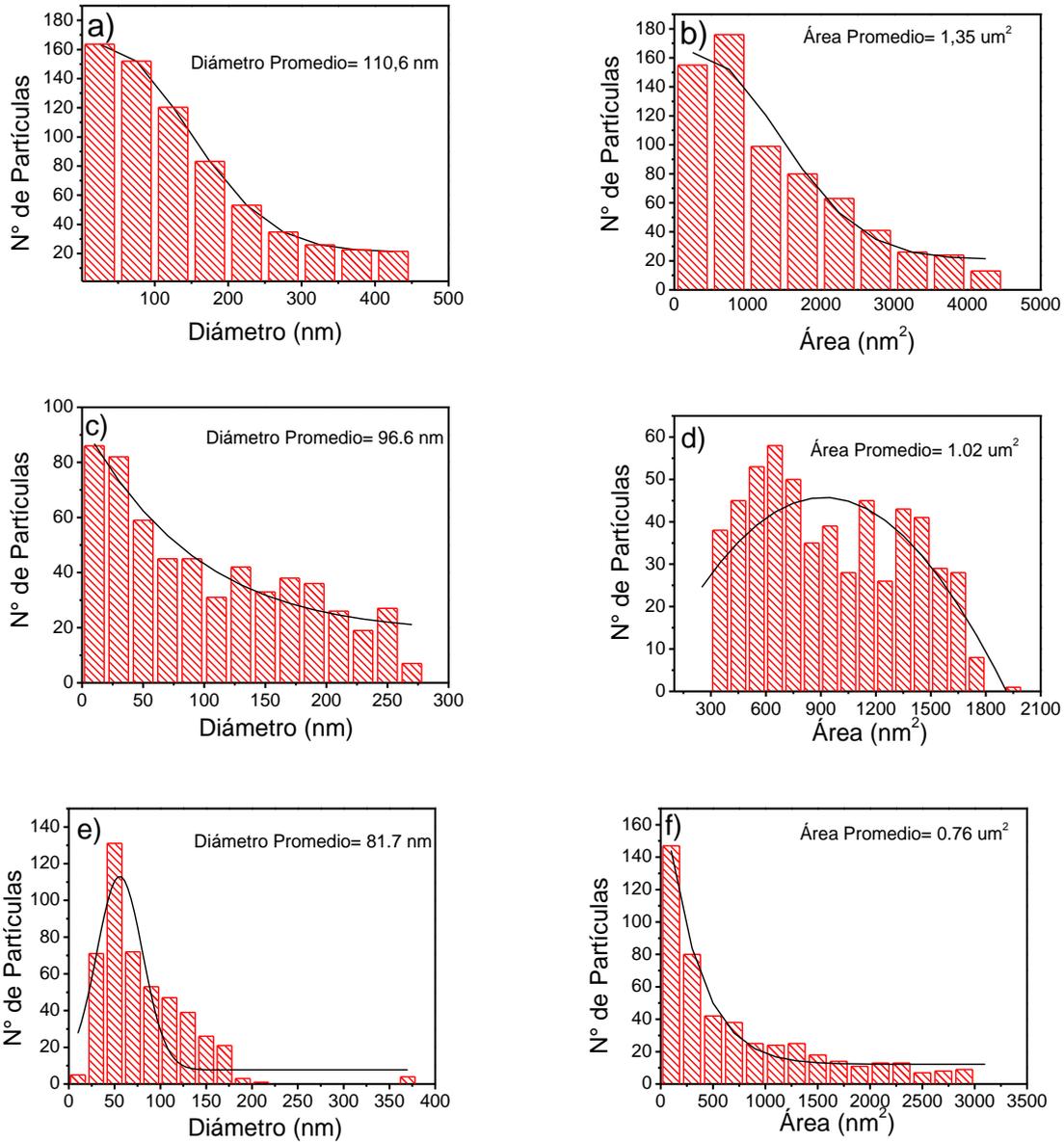


Figura 4.7: Histogramas para el diámetro y área de las partículas de $\text{KNb}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$. (a y b) $x = 0,00$, (c y d) $0,03$ y (e y f) $0,05$.

4.4. CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA

La caracterización eléctrica del sistema $\text{KNb}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ ($x = 0,00, 0,01, 0,02, 0,03, 0,04$ y $0,05$) se realizó mediante curvas de polarización eléctrica en función del campo eléctrico

(P vs E) como se observa en la figura 4.8. Para realizar esta medida, se preparó cada muestra del material en bloque con una capa de pintura epoxi de plata generando así un capacitor de placas paralelas con las diferentes concentraciones de Cr, posteriormente se realizan las medidas de P vs E a temperatura ambiente y presión atmosférica como se especifica en la sección 3.2.3. En esta medida se tuvieron en cuenta parámetros como campo eléctrico, frecuencia y características geométricas como el área y el espesor de las muestras. Se aplicaron campos eléctricos con magnitudes de 5, 10, 15, 20 y 25 kV/cm a partir de voltajes de 100 hasta 400 V pico a pico. La frecuencia utilizada con la que se obtuvieron los mejores ciclos de histéresis fue con 100 Hz y las dimensiones de las pastillas tuvieron valores aproximados de 5 mm de radio y 0.5 mm de espesor.

En las medidas de la figura 4.8 se aprecia claramente los ciclos de histéresis característicos de un material ferroeléctrico; estos ciclos con valores similares han sido reportados para el KNbO_3 [2], [7], [8]. Por limitaciones instrumentales las curvas ferroeléctricas no saturaron en su totalidad, ya que al realizarse la medida a presión atmosférica de aire para voltajes superiores a los 410 V pico a pico, se presentaron efectos de arco eléctrico entre las caras conductoras, es decir, no se pudo aplicar campos eléctricos mayores ya que la muestra se destruía. Por otra parte, se pueden observar los cambios que se presentan en los parámetros como: campo eléctrico (E), polarización de saturación (P_s), polarización remanente positiva ($+P_r$), polarización remanente negativa ($-P_r$), polarización remanente total ($2P_r$), campo coercitivo positivo ($+E_c$) y campo coercitivo negativo ($-E_c$) para la muestra pura y para las muestras con los diferentes dopajes de Cr.

El origen de la polarización espontánea en el sistema KNbO_3 principalmente ocurre por el desplazamiento de ion Nb del centro del octaedro de oxígeno de la estructura ortorrómbica la cual estaría a temperatura ambiente [2], [9]. Este sistema experimenta tres fases ferroeléctricas a bajas temperaturas (entre -10 y 418 °C) con transiciones de fase resultado de diferentes desviaciones del ion Nb y una fase paraeléctrica para altas temperaturas (por encima de 418 °C) [9]. Por otro lado, los octaedros de oxígeno a temperatura ambiente puede considerarse como cuerpos rígidos que al vibrar a baja frecuencia permiten las distorsiones ferroeléctricas y los modos de vibración también de baja frecuencia se evidencia en la gran anisotropía de los desplazamientos cuadráticos medios de los átomos de oxígeno [10].

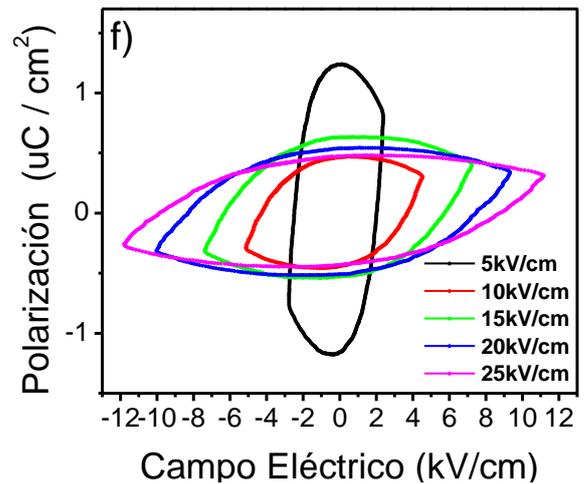
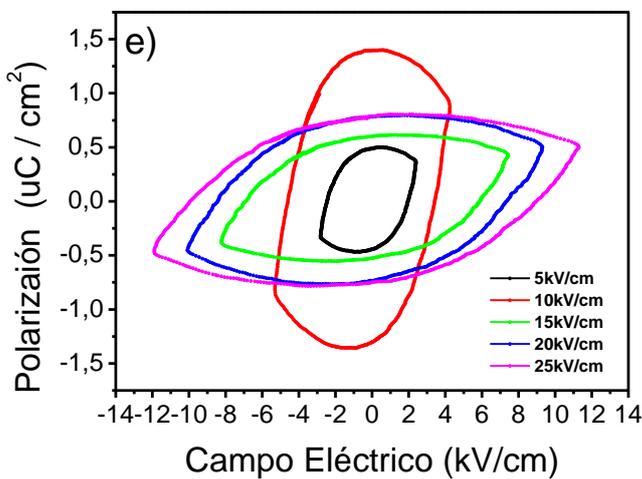
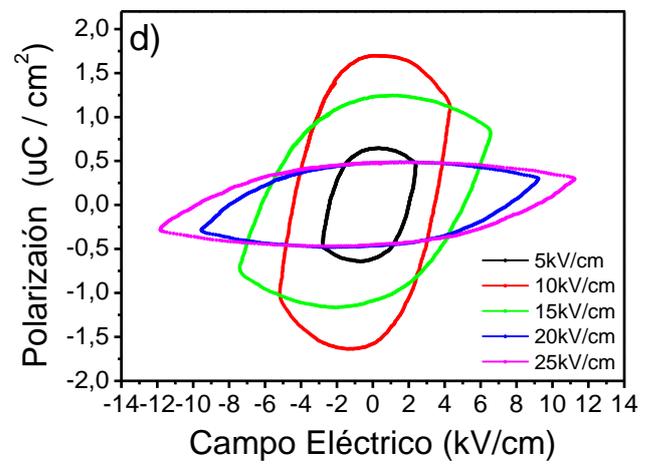
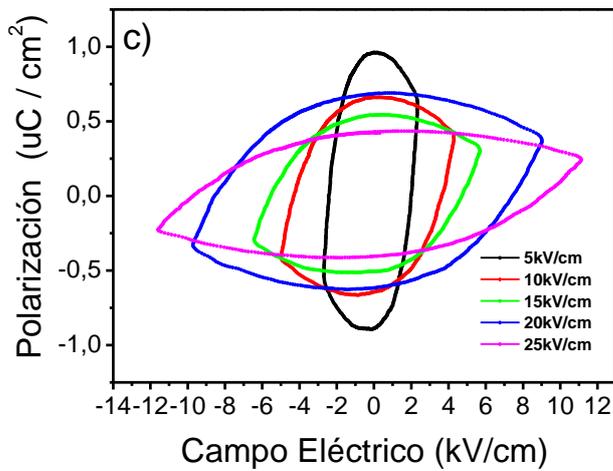
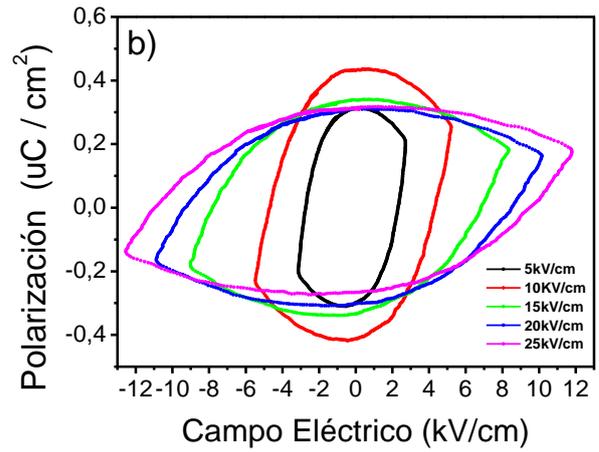
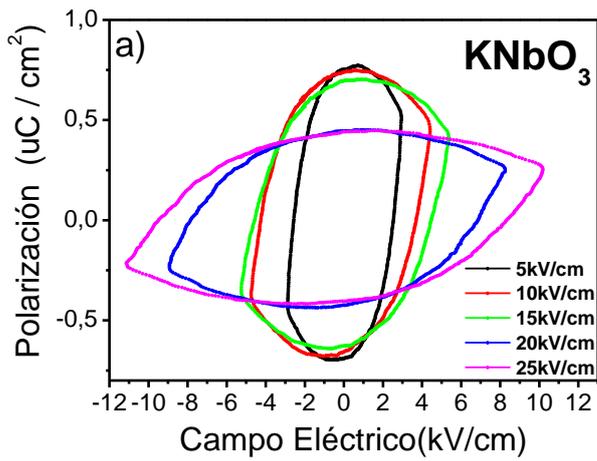


Figura 4.8: Curvas de Polarización vs. Campo eléctrico del sistema $KNb_{1-x}Cr_xO_3$. (a) $x = 0.00$, (b) 0.01 , (c) 0.02 , (d) 0.03 (e) 0.04 y (f) 0.05 .

En la tabla 4, están reportados los parámetros como campo eléctrico (E), polarización de saturación (P_s), polarización remanente positiva ($+P_r$), polarización remanente negativa ($-$

P_r), polarización remanente total ($2P_r$), campo coercitivo positivo ($+E_c$) y campo coercitivo negativo ($-E_c$) para los diferentes dopajes de Cr. Se encontraron cambios significativos en estos parámetros cuando varía el campo eléctrico y cada concentración; es importante resaltar que el carácter ferroeléctrico de la matriz KNbO_3 no se pierde con la adición de iones Cr, sin embargo, al revisar los valores de P_s , $2P_r$ y $+E_c$ para un campo eléctrico aplicado $E = 20$ kV/cm respecto al material sin dopar, presentan las siguientes variaciones, 74%, 37% y 71% respectivamente, con respecto a la muestra con dopaje de Cr $x=0.05$.

Tabla 4. Valores característicos de las curvas de histéresis de KNbO_3 dopado con Cr.

x = 0.00						
E(kV/cm)	P_s ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	$+P_r$ ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	$-P_r$ ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	$2P_r$ ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	$+E_c$ (kV/cm)	$-E_c$ (kV/cm)
5	2.94980	0.75179	0.69076	1.44255	2.54408	2.56027
10	4.42066	0.74014	0.65601	1.39611	3.70465	4.23865
15	5.36766	0.69724	0.62781	1.32505	4.49414	6.25071
20	8.25983	0.44629	0.42403	0.87032	6.88673	0.83053
25	10.18614	0.44088	0.40459	0.84547	8.37780	9.44379
x = 0.01						
5	2.71799	0.31179	0.29818	0.60997	2.31607	2.72299
10	3.73555	0.43067	0.41507	0.84574	3.17642	3.44074
15	5.21104	0.43167	0.41221	0.84388	4.36093	4.67115
20	6.70213	0.37807	0.36140	0.73947	5.57832	6.02774
25	10.33892	0.32860	0.30403	0.63263	8.60889	9.31477
x = 0.02						
5	2.34059	0.96072	0.88706	1.84778	2.00183	2.40343
10	3.16906	0.26761	0.25750	0.52511	2.64556	3.11649
15	4.29789	0.66088	0.64394	1.30482	3.66001	4.29455
20	5.69852	0.54200	0.50551	1.04751	4.72828	5.54047
25	7.15804	0.68692	0.61682	1.30374	5.91693	6.76615
x = 0.03						

5	2.39317	0.63957	0.61090	1.25947	2.01565	2.42451
10	2.99642	1.06165	0.94183	2.00348	2.35272	3.40316
15	4.30618	1.69512	1.57706	3.27218	3.45383	4.41056
20	5.80423	1.23024	1.08937	2.31961	4.50280	5.48168
25	7.50361	0.47520	0.46423	0.93943	6.14178	6.47450
x = 0.04						
5	2.39775	0.48837	0.44323	0.93160	1.97997	2.44505
10	2.98036	0.64387	0.50485	1.14872	2.32061	3.56708
15	4.25396	1.39517	1.30023	2.69540	3.42805	4.58630
20	7.44982	0.60115	0.52750	1.12865	5.90622	6.87967
25	9.30946	0.78310	0.73664	1.51974	7.39409	8.40819
x = 0.05						
5	2.38883	1.21385	1.15692	1.37077	2.03261	2.47987
10	3.13434	0.67993	0.62093	1.30086	2.56202	3.36326
15	4.53626	0.46430	0.44106	0.90536	3.70087	4.25320
20	6.17742	0.63116	0.52964	1.16080	4.93243	5.36338
25	9.32497	0.53788	0.50986	1.04774	7.48040	8.29586

Teniendo en cuenta los reportes en la literatura para materiales multiferróicos como el KNbO_3 o KN, así como también los cambios en los parámetros ferroeléctricos para las diferentes composiciones del material dopado (con Cr $x=0.01$, $x=0.02$, $x=0.03$, $x=0.04$ y $x=0.05$ respectivamente) con los resultados obtenidos, se pudo determinar que la respuesta del material KN3 presenta mayor estabilidad y mejor respuesta a los campos eléctricos aplicados. La figura 4.9 (a) permite evidenciar la evolución de las propiedades ferroeléctricas en la muestra dopadas con 3% de cromo cuando experimenta campos magnéticos externos. Por otro lado, en las figuras 4.9 (b), (c) y (d), se observa cambio en los valores de P_s , $2P_r$ y $+E_c$ a medida que aumenta el campo eléctrico comprobando el comportamiento característico de los materiales ferroeléctricos.

En términos generales, el comportamiento evidenciado en la figura 4.9 se debe a la sustitución de los iones de Cr^{+3} por los iones de Nb^{+5} , lo que genera vacancias de oxígeno (huecos) para neutralizar el desbalance de carga de la muestra. Es decir, que a medida

que aumenta el dopaje de Cr aumentan las vacancias de oxígeno, lo que hace que aumenten las pérdidas en la medida y se obtengan valores más bajos de P_s , $2P_r$ y $+E_c$ para cada muestra. En otras palabras, las vacancias en presencia del campo eléctrico producen corrientes de fuga (debido a la conducción de los huecos), como consecuencia se obtienen curvas de histéresis ferroeléctricas con algunas pérdidas [7].

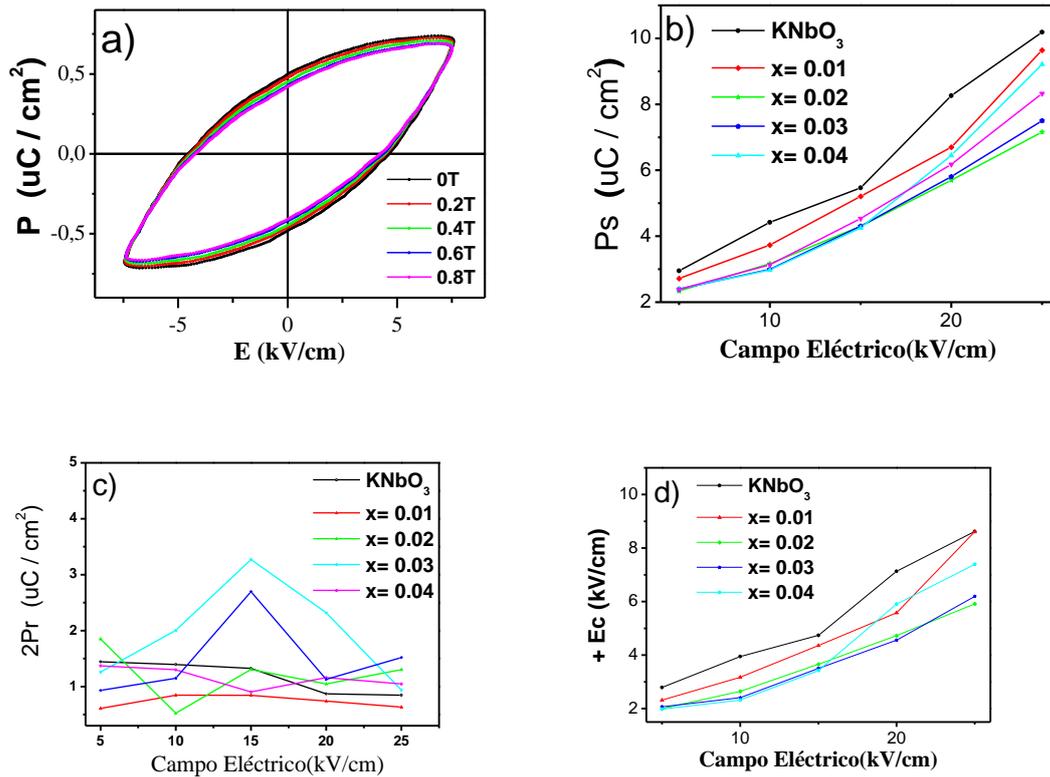


Figura 4. 9: (a) P vs. E $\text{KNb}_{0.97}\text{Cr}_{0.03}\text{O}_3$, (b) P_s vs. E , (c) $2P_r$ vs. E y (d) $+E_c$ vs. E , para cada muestra dopada y sin dopar.

Con la caracterización eléctrica se confirma el carácter ferroeléctrico intrínseco de las muestras $\text{KNb}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ ($x = 0.00, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04$ y 0.05). Este resultado es relevante debido a que el KN es un material ferroeléctrico libre de plomo amigable con el medio ambiente; esto lo hace un candidato promisorio para el desarrollo de diferentes aplicaciones tecnológicas.

4.6. CARACTERIZACIÓN MAGNÉTICA

Según el estudio de resonancia magnética realizado por Abdullah et al, el material en polvo de KNbO_3 revela la formación de grupos ferromagnéticos, teniendo en cuenta el tamaño del cristalito, ya que para valores menores a 100 nm se puede presentar el superparamagnetismo. [22]

Se realizaron medidas de Magnetización en función del campo magnético (M vs H) a temperatura ambiente para las muestras de $\text{KNb}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ ($x = 0.00, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04$ y 0.05). En la figura 4.10 se observa que la respuesta de la medida M vs H de la muestra KNbO_3 , corresponde a la de un material diamagnético, consistente con lo reportado en la literatura.

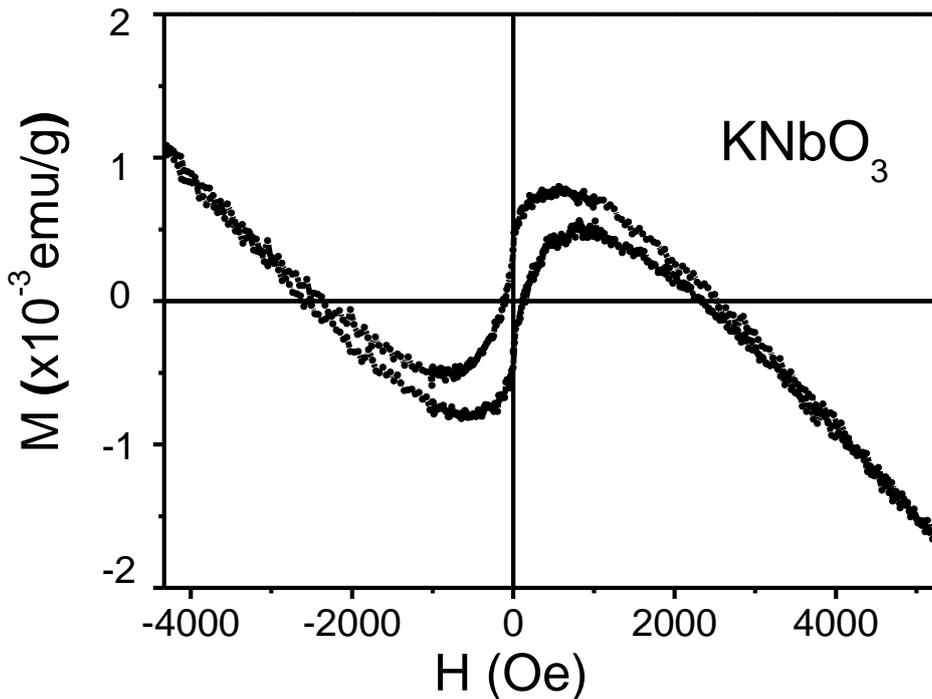


Figura 4. 10: Magnetización vs. Campo magnético de la muestra KNbO_3 a temperatura ambiente.

En la figura 4.11 se presenta la evolución del comportamiento magnético del material al ser dopado con cromo teniendo en cuenta las medidas M vs H ; evidentemente se presentan cambios significativos en la forma de la curva, pasa de ser lineal (diamagnético) en el material sin dopar a la conocida curva de histéresis (ferromagnético para la concentración de 0.03) en el material dopado, con valores de campo coercitivo y remante relativamente bajos, fenómeno conocido como ferromagnetismo débil.

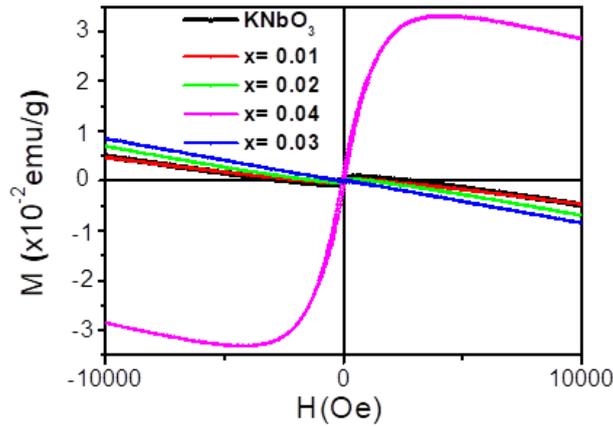


Figura 4.11: Medidas de Magnetización en función del Campo magnético para las muestras KNbO_3 sin dopar y las dopadas con cromo a temperatura ambiente.

En la figura 4.12, se presenta la respuesta de las muestras dopadas con cromo $x=0.01$, $x=0.02$ y $x=0.04$, con respecto a la muestra pura KNbO_3 . Es importante resaltar que el campo coercitivo (H_c) y la magnetización remanente (M_r) de todas las muestras dopadas presentan valores que corresponden a respuestas diamagnéticas ya que presenta saturación incompleta. En particular para el caso de la muestra dopada con Cr de $x = 0.03$, se tienen los siguientes valores $H_c = 7,28$ mT y $M_r = 1.76 \times 10^{-3}$ emu/g.

Por otro lado, al determinar que no se presenta magnetización de saturación (M_s). Se puede observar que, a pesar del comportamiento diamagnético, los patrones presentes indican un magnetismo débil probablemente por el tamaño del cristal que se encuentra en orden de los nanómetros.

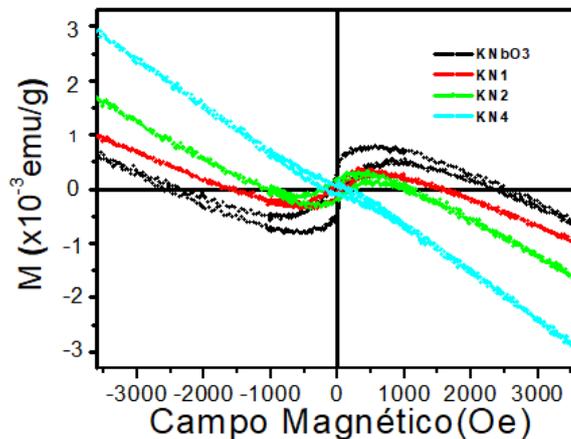


Figura 4.12: Medidas de Magnetización en función del Campo magnético para las muestras a temperatura ambiente.

Es evidente que los niveles de dopaje superiores a $x = 0.04$ no mejoran las propiedades magnéticas en el compuesto puro y probablemente el límite de solubilidad de los iones de cromo en esta red cristalina es inferior a esta concentración.

El análisis de la sección 4.1 y 4.2 arrojó que el dopaje de los iones de Cr para $x = 0.03$, se introdujeron satisfactoriamente en la estructura cristalina del KNbO_3 . En esta cantidad de dopaje no se presentaron fases secundarias como lo confirmó dicho análisis, por lo que existen dos razones principales para la aparición del paramagnetismo. La primera razón probable es que los iones de Cr tienen electrones desapareados en el orbital $3d$ con una alta configuración de spin que puede generar y aportar con un fuerte momento magnético en la estructura del KNbO_3 cuando sustituyen a los iones de Nb.

Una segunda razón probable son las vacancias de oxígeno (V_O) que se generan por el desbalance de carga que existe entre los iones de Cr^{+3} y el ion a sustituir Nb^{+5} . Estas V_O se generan para obtener un equilibrio de carga propiciando la formación de los Polarones Magnéticos Ligados (BMP por sus siglas en inglés). Existen estudios donde afirman que la interacción de los BMP generan ferromagnetismo, el cual puede ser observado a temperatura ambiente [2, 12–14]. Referente al límite de solubilidad, el aumento en la concentración de dopaje con Cr aumenta la densidad de los portadores de carga localizados, lo que conduce a una mayor formación de BMP y aumenta el valor de magnetización hasta un nivel crítico ($x = 0.03$). Al superar este valor crítico se disminuyen los portadores localizados, así como la interacción BMP [3].

Debido a que las curvas de magnetización brindan información tanto del grano cristalino como de su frontera, es de esperarse que la respuesta magnética global presente un comportamiento magnético compuesto de ambas contribuciones, en forma similar a lo reportado para el cuasi cristal $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$ y la fase cristalina $\omega\text{-Al}_{70}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{10}$ [20]. Las curvas M en función H de la figura 4.13 a temperatura ambiente muestran un comportamiento en forma de 'S' y muestra ausencia de histéresis que se debe a la naturaleza del superparamagnetismo de la muestra. Además, los datos de magnetización no se saturan en el campo alto, el campo de coercitividad (H_c) es cercano a cero, así como las magnetizaciones remanentes. Para un conjunto de nanopartículas magnéticas que presentan un comportamiento superparamagnético, la magnetización viene dada por la función de Langevin [21].

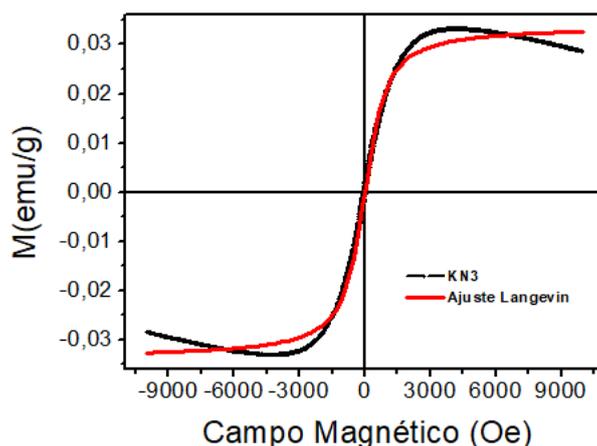


Figura 4.13: Medidas de Magnetización en función del Campo magnético para las muestras $\text{KNb}_{0.97}\text{Cr}_3\text{O}_3$ a temperatura ambiente con el ajuste de Langevin.

De la caracterización eléctrica y magnética se pudo determinar que el porcentaje de dopaje con cromo $x = 0.03$ presenta características de un material multiferróico a temperatura ambiente con fórmula KN3 ($\text{KNb}_{0.97}\text{Cr}_{0.03}\text{O}_3$). En la siguiente sección veremos cómo se acoplan estas propiedades.

4.7. EFECTO MAGNETOELÉCTRICO

Se realizaron medidas de polarización eléctrica en función del campo eléctrico a diferentes campos magnéticos. En la figura 4.14, se presentan todas las curvas P vs E para las muestras $\text{KNb}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ ($x = 0.00, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04$ y 0.05) a temperatura ambiente, con campos eléctricos de hasta 25 kV/cm , frecuencia de 100 Hz y variaciones de campo magnético estáticos de $0.2, 0.4, 0.6$ y 0.8 T . En esta figura se pueden apreciar los ciclos de histéresis ferroeléctricos como se esperaba, sin embargo, cuando el material fue dopado se encontró variaciones de campo coercitivo, polarización remanente (recuadro figura 4.14) y de saturación; este hallazgo confirma que la propiedad ferroeléctrica del material es sensible a la variación por la aplicación de pequeños campos magnéticos externos. Estas variaciones son atribuidas a la sustitución de iones Cr^{+3} por iones de Nb^{+5} en la estructura del KNbO_3 [2].

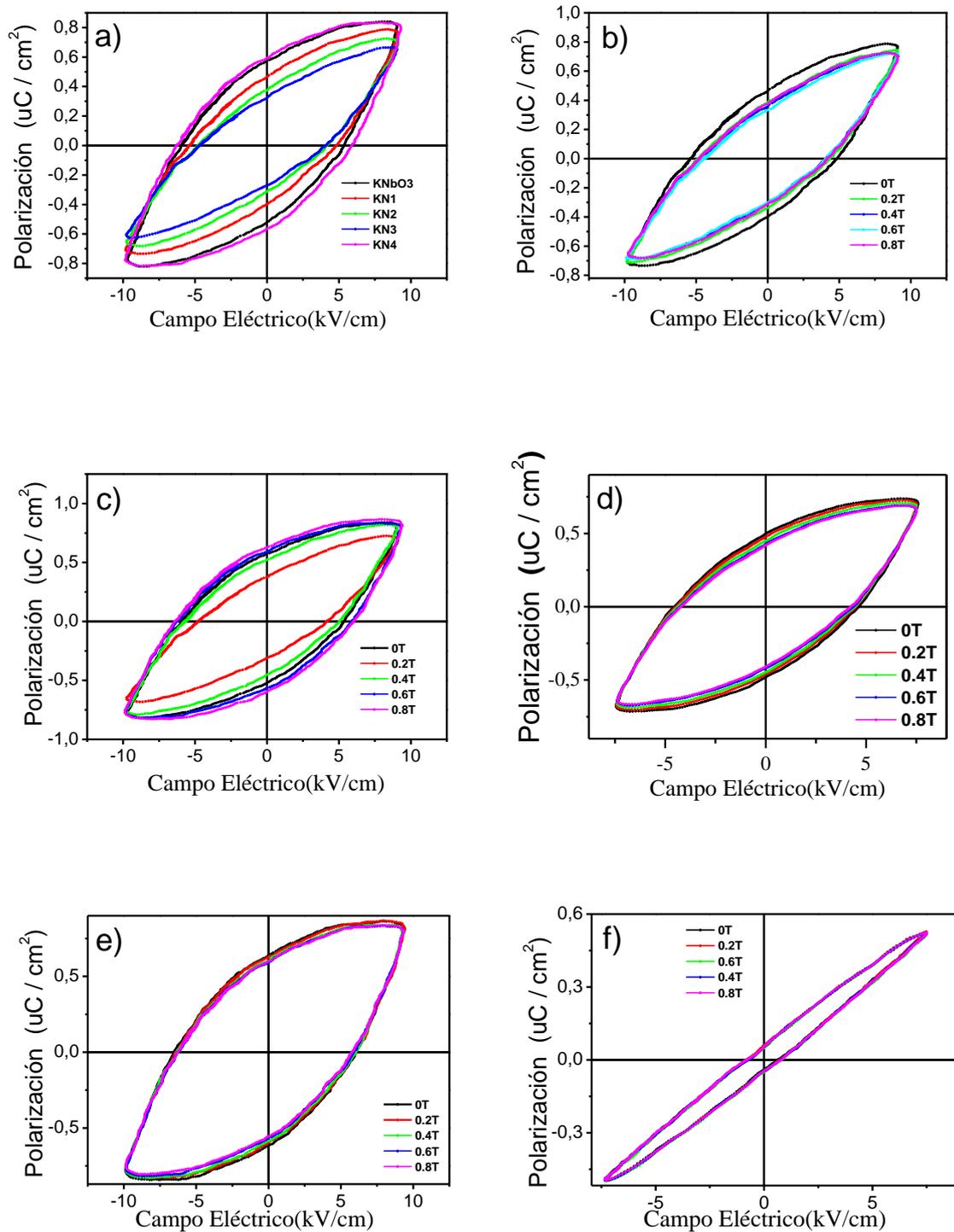


Figura 4.14: Medidas de Polarización eléctrica vs Campo Eléctrico con diferentes campos magnéticos estáticos aplicados a las muestras policristalinas $\text{KNb}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ (a) las muestras a 0T, (b) $x = 0.01$, (c) $x = 0.02$, (d) $x = 0.03$ (e) $x = 0.04$ y (f) $x = 0.05$.

La variación de las propiedades ferroeléctricas permitió detectar el efecto magnetoeléctrico directo (DME por sus siglas en inglés) de las muestras dopadas con Cr. En la tabla 5 se visualiza los valores de P_s , P_r , E_c y la fuerza MDE donde se aprecian cuantitativamente las variaciones según el campo magnético estático y dopaje de la muestra. Para $x = 0$, las variaciones de los parámetros ferroeléctricos no son significativos, es decir, las muestras de KNbO_3 son poco susceptibles a campos estáticos externos. En cambio para las muestras de $x = 0.02$, 0.03 , 0.04 y 0.5 , las variaciones ferroeléctricas presentan cambios significativos a medida que aumenta el campo magnético externo; así mismo, la fuerza MED tiene variaciones de hasta 15.194% para la muestra dopada con Cr $x = 0.03$; valor significativo según estudios realizados en compuestos monofásicos y en otros compuestos como compositas y heteroestructuras [15,16].

La fuerza MED está definida por la relación $\Delta P_r/P_r(H = 0) = [P_r(H) - P_r(H = 0)]/P_r(H = 0)$ [16], los resultados de este experimento se muestran en la tabla 5. Ahora, en la figura 4.15 se muestra variación del acople magnetoeléctrico a partir de campos magnéticos estáticos externos de 0.2, 0.4, 0.6 y 0.8 T.

Tabla 5. Valores de P_s , P_r , E_c y la fuerza MED, obtenidos de medidas P Vs E ($H \geq 0$) de la figura 4.10.

$x = 0.00$				
H (T)	P_s ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	P_r ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	E_c (kV/cm)	(%)
0	0.80635	0.58046	5.39437	0
0.2	0.77654	0.55011	5.27042	5.22861
0.4	0.79312	0.52754	5.06103	9.11690
0.6	0.79515	0.59460	5.97119	2.435999
0.8	0.79842	0.60031	5.80398	3.41970
$x = 0.01$				
0	0.76703	0.46837	4.93307	0
0.2	0.73810	0.39004	4.3606	16.72395
0.4	0.70265	0.36303	4.14093	22.49076
0.6	0.71937	0.33448	4.17257	28.5863
0.8	0.69999	0.37947	4.30988	18.9807

$x = 0.02$				
0	0.70526	0.50005	4.67759	0
0.2	0.69321	0.48106	4.52951	3.7976
0.4	0.68878	0.45596	4.47417	8.81711
0.6	0.65803	0.43097	4.40821	13.81461
0.8	0.66959	0.42395	4.25831	15.21847
$x = 0.03$				
0	0.70539	0.50018	4.67772	0
0.2	0.69336	0.48121	4.52966	3.7926
0.4	0.68899	0.45613	4.47434	8.8068
0.6	0.65816	0.4311	4.40834	13.8110
0.8	0.66982	0.42418	4.25854	15.194
$x = 0.04$				
0	0.81151	0.64288	6.07430	0
0.2	0.81718	0.63490	6.04259	1.2412
0.4	0.80189	0.60924	6.06014	5.232702
0.6	0.79515	0.60059	5.90827	6.57821
0.8	0.78986	0.60030	5.80398	6.62332
$x = 0.05$				
0	0.51928	0.04917	0.74583	0
0.2	0.52405	0.06131	0.76931	24.68985
0.4	0.51814	0.05511	0.83659	12.08053
0.6	0.5218	0.05674	0.85403	15.39556
0.8	0.52128	0.05765	0.8971	17.24628

El acople más pequeño se encontró en la muestra con dopante de ($x = 0.05$) y los acoples MED más significativos y estables corresponden a la muestra dopada con Cr $x = 0.03$; con esto se reafirma que dicha concentración de cromo es la concentración más adecuada para obtener las propiedades de acople magnetoeléctrico y que las concentraciones superiores a $x = 0.04$ sobrepasan el límite de solubilidad de los iones de Cr dentro de la matriz de KNbO_3 ; en conformidad con los referentes encontrados en la literatura, Raja et al, propone que las propiedades dieléctricas de los materiales ferróicos dependen principalmente de la distribución y el tamaño del cristal.

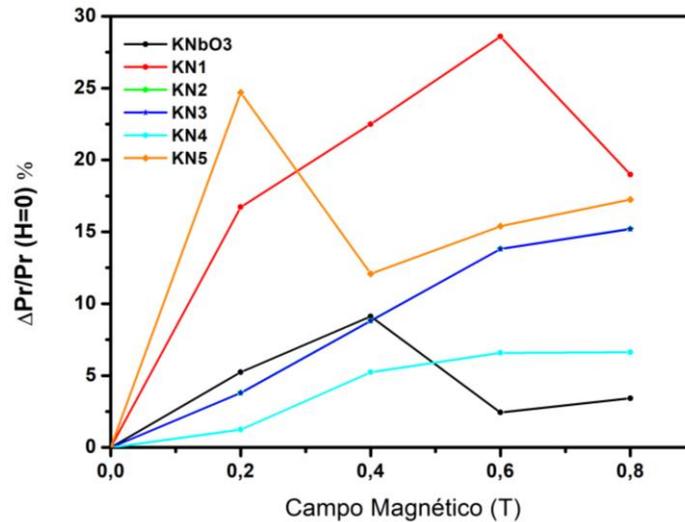


Figura 4.15: Variación del acople magnetoeléctrico por campos magnéticos externos de muestras $KNb_{1-x}Cr_xO_3$.

El cambio de P_r y Ec en las medidas de P Vs E de la figura 4. 14, se ve reflejado en la figura 4.15. Este comportamiento se debe principalmente a un posible esfuerzo inducido por el efecto de magnetostricción en el $KNb_{1-x}Cr_xO_3$. Existe evidencia teórica y experimental para explicar este fenómeno de magnetostricción [15], [17], [18], así, este efecto puede aumentar o disminuir P_r según la naturaleza de la deformación en la estructura cristalina, si es de tensión disminuye P_r , pero si es de compresión aumenta P_r . Ahora, para el caso de las muestras dopadas con $x=0.01$, $x=0.02$ y $x=0.03$ la estructura del material dopado es deformado por campos magnéticos externos en un efecto de tensión, ya que, experimentalmente se encontró que para la muestra P_r disminuye a medida que aumenta el campo magnético; mientras que, para las muestras $KNbO_3$, $x=0.04$ y $x=0.05$ se presenta deformación por las tensiones y compresiones en la red ya que el campo genera aumento o disminución de P_r dependiendo intensidad del mismo. Cabe resaltar que el origen de la magnetostricción se debe principalmente al acople spin-orbital [19], causante de la deformación en el material y como consecuencia la variación de los parámetros ferroeléctricos que son susceptibles a estas deformaciones.

Referencias

- [1] H. Nagata, K. Matsumoto, T. Hirose, Y. Hiruma, and T. Takenaka, "Fabrication and electrical properties of potassium niobate ferroelectric ceramics," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 46, no. 10 B, pp. 7084–7088, 2007.
- [2] K. Min, F. Huang, X. Lu, Y. Kan, J. Zhang, S. Peng, Y. Liu, J. Su, C. Zhang, Z. Liu, and J. Zhu, "Room-temperature multiferroic properties of Co-doped KNbO₃ ceramics," *Solid State Commun.*, vol. 152, no. 4, pp. 304–306, 2012.
- [3] S. Raja, R. R. Babu, K. Ramamurthi, and K. Sethuraman, "Influence of Cr-doping on structural, morphological, optical, dielectric and magnetic properties of KNbO₃ ceramics. Influence of Cr-doping on structural, morphological, optical, dielectric and magnetic properties of KNbO₃ ceramics," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 213, no. April, pp. 130–139, 2018.
- [4] B. D. Cullity and S. R. Stock, *Elements of X-Ray Diffraction*, Third. 2001.
- [5] L. B. McCusker, R. B. Von Dreele, D. E. Cox, D. Louer, and P. Scardi, "Rietveld Refinement Guidelines," *J. Appl. Cryst.*, vol. 32, pp. 36–50, 1999.
- [6] E. Atamanik and V. Thangadurai, "Dielectric Properties of Ga-Doped Na_{0.5}K_{0.5}NbO₃," *J. Phys. Chem. C*, vol. 13, pp. 4648–4653, 2009.
- [7] M. Marimuthu, S. K. Krishnaswamy, and C. Venkateswaran, "Mn doping instigated multiferroicity and magneto-dielectric coupling in," no. December, pp. 1–8, 2015.
- [8] S. Raja, R. R. Babu, K. Ramamurthi, and S. M. Babu, "Room temperature ferromagnetic behavior, linear and nonlinear optical properties of KNbO₃ microrods," *Ceram. Int.*, vol. 44, no. 3, pp. 3297–3306, 2018.
- [9] A. Kumar Bain and P. Chand, *Ferroelectrics*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2017.
- [10] A. W. Hewat, "Cubic-tetragonal-orthorhombic-rhombohedral ferroelectric transitions in perovskite potassium niobate : neutron powder profile refinement of the structures," *J. Phys. C Solid State Phys.*, vol. 6, pp. 2559–2572, 1973.
- [11] A. Kumar, B. P. Singh, R. N. P. Choudhary, and A. K. Thakur, "Characterization

- of electrical properties of Pb-modified BaSnO₃ using impedance spectroscopy,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 99, pp. 150–159, 2006.
- [12] C. Song, C. Wang, X. Liu, F. Zeng, and F. Pan, “Room Temperature Ferromagnetism in Cobalt-Doped LiNbO₃ Single Crystalline Films,” *Cryst. Growth Des.*, vol. 9, no. 2, pp. 1235–1239, 2009.
- [13] F. Pan, C. Song, X. J. Liu, Y. C. Yang, and F. Zeng, “Ferromagnetism and possible application in spintronics of transition-metal-doped ZnO films,” *Mater. Sci. Eng. R*, vol. 62, pp. 1–35, 2008.
- [14] G. Li, X. Tang, S. Lou, and S. Zhou, “Large enhancement of ferromagnetism by Cr doping in Mn₃O₄ nanowires,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 173105, pp. 17–22, 2014.
- [15] G. Sreenivasulu, M. Popov, F. A. Chavez, S. L. Hamilton, P. R. Lehto, and G. Srinivasan, “Controlled self-assembly of multiferroic core-shell nanoparticles exhibiting strong magneto-electric effects,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 104, no. 052901, 2014.
- [16] G. Srinivasan, S. Priya, and N. X. Sun, *Composite Magnetoelectrics: Materials, Structures and Applications*, Elsevier, 2015.
- [17] J. Wang, Y. Xia, L. Chen, and S. Shi, “Effect of strain and deadlayer on the polarization switching of ferroelectric thin film,” *J. Appl. Phys.*, vol. 110, no. 2011, pp. 114111–114117, 2011.
- [18] T. Kumazawa, Y. Kumagai, H. Miura, M. Kitano, and K. Kushida, “Effect of external stress on polarization in ferroelectric thin films,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 72, pp. 608–610, 1998.
- [19] B. D. Cullity and C. D. Graham, *Introduction to Magnetic Materials*, Second Edi. Wiley, 2009.
- [20] M. Pillaca Quispe, C. V. Landauro, M. Z. Pinto Vergara, J. Quispe-Marcatoma, C. Rojas-Ayala, V. A. Peña-Rodríguez, and E. Baggio-Saitovitch, *RSC Adv.* 6, 5367 (2016).
- [21] David Jiles, *Introduction to Magnetism and Magnetic Materials*, second ed., Taylor and Francis, 1997.

- [22] Golovina, I. S., Shanina, B. D., Kolesnik, S. P., Geifman, I. N., & Andriiko, A. A. Magnetic properties of nanocrystalline KNbO₃. *Journal of Applied Physics*, (2013).

CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES

Se obtuvieron muestras policristalinas de $\text{KNb}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ ($x = 0.00, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04$ y 0.05) mediante la técnica de reacción de estado sólido. El dopaje de Cr sobre la estructura cristalina del KNbO_3 propició cambios en las propiedades estructurales, morfológicas, eléctricas y magnéticas. Teniendo en cuenta el análisis de DRX se determinó la fase ortorrómbica de las muestras y su grupo espacial $Bmm2$; el material $\text{KNb}_{0.97}\text{Cr}_{0.03}\text{O}_3$, presentó una única fase, pero para concentraciones de cromo $x = 0.04$ y $x = 0.05$ adicionalmente se encontró una fase secundaria. El tamaño del cristalito disminuyó a medida que se incrementó el dopaje, es decir, paso de tener un valor promedio de 110.6 nm en la muestra pura ($x = 0$) a tener 96.6 nm en la muestra con el máximo dopaje (sin fases de óxido presentes, $x = 0.03$). Por medio de microscopía electrónica de barrido (MEB) se observó que las partículas tienen forma esférica no uniforme, con tamaños promedio de grano de 87.7 nm, 81.7 nm, para $x = 0.04$ y 0.05 , respectivamente. Las medidas de P vs E evidenciaron curvas de histéresis para todas las muestras; se presentaron cambios significativos en los parámetros P_r y H_c en las muestras dopadas, sin embargo, se mantiene el carácter ferroeléctrico. El análisis magnético a partir de la medida de magnetización en función del campo magnético externo aplicado, permitió comprobar que el carácter ferromagnético a temperatura ambiente fue inducido por el dopaje con concentración de 0.03 de cromo, a temperatura ambiente; con una respuesta correspondiente al superparamagnetismo debido a los efectos de tamaño de partícula y límite de grano. Para el dopaje con cromo $x = 0.03$ se evidenciaron valores de $H_c = 7.28$ mT, $M_r = 1.76 \times 10^{-3}$ emu/g y al realizar el ajuste por la función de Langevin se puede estimar un valor cercano a la saturación $M_s = 3.26 \times 10^{-2}$ emu/g. Los niveles de dopaje superiores a $x = 0.04$ no mejoran el ferromagnetismo en el compuesto puro y probablemente el límite solubilidad de los iones de cromo en esta red cristalina es inferior a esta concentración. Las curvas de polarización en función del campo eléctrico se trabajaron aplicando con campos eléctricos de hasta 25 kV/cm, con frecuencia de 100 Hz y variaciones de campo magnético estáticos de 0.2, 0.4, 0.6 y 0.8 T, revelan que existe un acoplamiento magnetoeléctrico en las muestras del $\text{KNb}_{0.97}\text{Cr}_{0.03}\text{O}_3$. El valor más alto encontrado en la fuerza del efecto magnetoeléctrico directo fue para $x = 0.03$ (15.19%) a

temperatura ambiente. El principal resultado de la investigación es el descubrimiento de un material con acople magnetoeléctrico, que presenta un comportamiento superparamagnético inducido por defectos en la matriz de las muestras policristalinas de KNbO_3 dopadas con 3% de cromo a temperatura ambiente.

APÉNDICE

A.1. Publicaciones

- Pendiente para sometimiento.

A.2. Trabajos Futuros

- Fabricación del material $\text{KNb}_{0.97}\text{Cr}_{0.03}\text{O}_3$ en bloque para realizar crecimiento de películas delgadas mediante la técnica de pulverización catódica.
- Estudio de las propiedades eléctricas, magnéticas y magnetoeléctricas en películas delgadas de $\text{KNb}_{0.97}\text{Cr}_{0.03}\text{O}_3$.
- Estudio de las propiedades piezoeléctricas películas delgadas de $\text{KNb}_{0.97}\text{Cr}_{0.03}\text{O}_3$.
- Implementación de un sensor eléctrico a partir de películas delgadas de $\text{KNb}_{0.97}\text{Cr}_{0.03}\text{O}_3$.